# THESE

présentée

A L' UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE THERMODYNAMIQUE

MENTION PHYSICO_CHIMIE METALLURGIQUE

par

Marta ROSEN de KURLAT

## Etude de la mobilité dans les alliages liquides Sb In

Soutenue le 19 Juin 1972 devant la commission d'examen

MM. A. LACAZE Président

E. BONNIER

P. DESRÉ Examinateurs

P. HICTER

# THESE

présentée

A L' UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE THERMODYNAMIQUE

MENTION PHYSICO_CHIMIE METALLURGIQUE

par

**Marta ROSEN de KURLAT**

## Etude de la mobilité dans les alliages liquides Sb In

Soutenue le 19 Juin 1972 devant la commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| **MM.** | A. LACAZE | Président |
| | E. BONNIER | |
| | P. DESRÉ | Examinateurs |
| | P. HICTER | |

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

# LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

## PROFESSEURS TITULAIRES

| | | |
|---|---|---|
| ANGLES D'AURIAC Paul | Mécanique des fluides | |
| ARNAUD Georges | Clinique des maladies infectieuses | |
| ARNAUD Paul | Chimie | |
| AUBERT Guy | Physique | |
| AYANT Yves | Physique approfondie | |
| BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie | |
| BARBIER Jean-Claude | Physique expérimentale | |
| BARBIER Reynold | Géologie appliquée | |
| BARJON Robert | Physique nucléaire | |
| BARNOUD Fernand | Biosynthèse de la cellulose | |
| BARRA Jean-René | Statistiques | |
| BARRIE Joseph | Clinique chirurgicale | |
| BENOIT Jean | Radioélectricité | |
| BERNARD Alain | Mathématiques pures | |
| BESSON Jean | Electrochimie | |
| BEZES Henri | Chirurgie générale | |
| BLAMBERT Maurice | Mathématiques pures | |
| BOLLIET Louis | Informatique (IUT B) | |
| BONNET Georges | Electrotechnique | |
| BONNET Jean-Louis | Clinique ophtalmologique | |
| BONNET-EYMARD Joseph | Pathologie médicale | |
| BONNIER Etienne | Electrochimie Electrométallurgie | |
| BOUCHERLE André | Chimie et Texicologie | |
| BOUCHEZ Robert | Physique nucléaire | |
| BRAVARD Yves | Géographie | |
| BRISSONNEAU Pierre | Physique du Solide | |
| BUYLE-BODIN Maurice | Electronique | |
| CABANAC Jean | Pathologie chirurgicale | |
| CABANEL Guy | Clinique rhumatologique et hydrologie | |
| CALAS François | Anatomie | |
| CARRAZ Gilbert | Biologie animale et pharmacodynamie | |
| CAU Gabriel | Médecine légale et Texicologie | |
| CAUQUIS Georges | Chimie organique | |
| CHABAUTY Claude | Mathématiques pures | |
| CHARACHON Robert | Oto-Rhino-Laryngologie | |
| CHATEAU Robert | Thérapeutique | |
| CHENE Marcel | Chimie papetière | |
| COEUR André | Pharmacie chimique | |
| CONTAMIN Robert | Clinique gynécologique | |
| COUDERC Pierre | Anatomie pathologique | |
| CRAYA Antoine | Mécanique | |
| DEBELMAS Anne-Marie | Matière médicale | |
| DEBELMAS Jacques | Géologie générale | |
| DEGRANGE Charles | Zoologie | |
| DESSAUX Georges | Physiologie animale | |
| DODU Jacques | Mécanique appliquée | |
| DOLIQUE Jean-Michel | Physique des plasmas | |
| DREYFUS Bernard | Thermodynamique | |
| DUCROS Pierre | Cristallographie | |
| DUGOIS Pierre | Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie | |
| FAU René | Clinique neuro-psychiatrique | |
| FELICI Noël | Electrostatique | |
| GAGNAIRE Didier | Chimie physique | |
| GALISSOT François | Mathématiques pures | |
| GALVANI Octave | Mathématiques pures | |
| GASTINEL Noël | Analyse numérique | |
| GERBER Robert | Mathématiques pures | |
| GIRAUD Pierre | Géologie | |
| KLEIN Joseph | Mathématiques pures | |
| KOFLER Lucie | Botanique et Physiologie végétale | |
| KOSZUL Jean-Louis | Mathématiques pures | |
| KRAVTCHENKO Julien | Mécanique | |
| KUNTZMANN Jean | Mathématiques Appliquées | |
| LACAZE Albert | Thermodynamique | |
| LACHARME Jean | Biologie végétale | |
| LATREILLE René | Chirurgie générale | |
| LATURAZE Jean | Biochimie pharmaceutique | |
| LAURENT Pierre | Mathématiques appliquées | |
| LEDRU Jean | Clinique médicale B | |
| LLIBOUTRY Louis | Géophysique | |
| LOUP Jean | Géographie | |
| LUTZ Elisabeth | Mathématiques pures | |
| MALGRANGE Bernard | Mathématiques pures | |
| MALINAS Yves | Clinique obstétricale | |
| MARTIN-NOEL Pierre | Seméiologie médicale | |
| MASSEPORT Jean | Géographie | |
| MAZARE Yves | Clinique médicale A | |
| MICHEL Robert | Minéralogie et Pétrographie | |
| MOURIQUAND Claude | Histologie | |
| MOUSSA André | Chimie nucléaire | |
| NEEL Louis | Physique du solide | |
| OZENDA Paul | Botanique | |
| PAUTHENET René | Electrotechnique | |
| PAYAN Jean-Jacques | Mathématiques pures | |
| PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique | |
| PERRET René | Servomécanismes | |
| PILLET Emile | Physique industrielle | |
| RASSAT André | Chimie systématique | |
| RENARD Michel | Thermodynamique | |
| REULOS René | Physique industrielle | |
| RINALDI Renaud | Physique | |
| ROGET Jean | Clinique de pédiatrie et de puériculture | |
| SANTON Lucien | Mécanique | |
| SEIGNEURIN Raymond | Microbiologie et Hygiène | |
| SENGEL Philippe | Zoologie | |
| SILBERT Robert | Mécanique des fluides | |
| SOUTIF Michel | Physique générale | |
| TANCHE Maurice | Physiologie | |
| TRAYNARD Philippe | Chimie générale | |
| VAILLAND François | Zoologie | |
| VALENTIN Jacques | Physique nucléaire | |
| VAUQUOIS Bernard | Calcul électronique | |
| VERAIN Alice | Pharmacie galénique | |
| VERAIN André | Physique | |
| VEYRET Germaine | Géographie | |
| VEYRET Paul | Géographie | |
| VIGNAIS Pierre | Biochimie médicale | |
| YOCCOZ Jean | Physique nucléaire théorique | |

## PROFESSEURS ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| BULLEMER Bernhard | Physique | |
| HANO JUN-ICHI | Mathématiques pures | |
| STEPHENS Michaël | Mathématiques appliquées | |

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|---|---|---|
| BEAUDOING André | Pédiatrie | |
| BERTRANDIAS Françoise | Mathématiques pures | |
| BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques appliquées | |
| BIAREZ Jean-Pierre | Mécanique | |
| BONNETAIN Lucien | Chimie minérale | |
| BONNIER Jane | Chimie générale | |
| CARLIER Georges | Biologie végétale | |
| COHEN Joseph | Electrotechnique | |
| COUMES André | Radioélectricité | |
| DEPASSEL Roger | Mécanique des fluides | |
| DEPORTES Charles | Chimie minérale | |
| DESRE Pierre | Métallurgie | |
| GAUTHIER Yves | Sciences biologiques | |
| GEINDRE Michel | Electroradiologie | |
| GERMAIN Jean-Pierre | Mécanique | |
| GIDON Paul | Géologie et Minéralogie | |
| GLENAT René | Chimie organique | |
| HACQUES Gérard | Calcul numérique | |
| JANIN Bernard | Géographie | |
| KAHANE Josette | Physique | |
| MULLER Jean-Michel | Thérapeutique | |
| PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et minéralogie | |
| POULOUJADOFF Michel | Electrotechnique | |
| REBECQ Jacques | Biologie (CUS) | |
| REVOL Michel | Urologie | |
| REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale | |
| ROBERT André | Chimie papetière | |
| SARRAZIN Roger | Anatomie et chirurgie | |
| SARROT-REYNAULD Jean | Géologie | |
| SIBILLE Robert | Construction mécanique | |
| SIROT Louis | Chirurgie générale | |
| SOUTIF Jeanne | Physique générale | |

## MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

| | | |
|---|---|---|
| AGNIUS-DELORS Claudine | Physique pharmaceutique | |
| ALARY Josette | Chimie analytique | |
| AMBLARD Pierre | Dermatologie | |
| AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie | |
| ARMAND Yves | Chimie | |
| BEGUIN Claude | Chimie organique | |
| BELORIZKY Elie | Physique | |
| BENZAKEN Claude | Mathématiques appliquées | |
| BILLET Jean | Géographie | |
| BLIMAN Samuel | Electronique (EIE) | |
| BLOCH Daniel | Electrotechnique | |
| BOUCHE Liane | Mathématiques (CUS) | |
| BOUCHET Yves | Anatomie | |
| BOUCHARLAT | Psychiatrie adulte | |
| BOUSSARD Jean-Claude | Mathématiques appliquées | |
| BOUVARD Maurice | Mécanique des fluides | |
| BRODEAU François | Mathématiques (IUT B) | |
| BRUGEL Lucien | Energétique | |
| BUISSON Roger | Physique | |
| BUTEL Jean | Orthopédie | |
| CHAMBAZ Edmond | Biochimie médicale | |
| CHAMPETIER Jean | Anatomie et organogénèse | |
| CHIAVERINA Jean | Biologie appliquée (EFP) | |
| CHIBON Pierre | Biologie animale | |
| COHEN-ADDAD Jean-Pierre | Spectrométrie physique | |
| COLOMB Maurice | Biochimie médicale | |
| CONTE René | Physique | |
| COULOMB Max | Biologie animale | |
| CROUZET Guy | Radiologie | |
| DURAND Francis | Métallurgie | |
| DUSSAUD René | Mathématiques (CUS) | |
| ETERRADOSSI Jacqueline | Physiologie | |
| GIDON Maurice | Géologie | |
| GRIFFITHS Michaël | Mathématiques appliquées | |
| GROULADE Joseph | Biochimie médicale | |
| GUITTON | Chimie Electrochimie | |
| HOLLARD Daniel | Hématologie | |
| HUGONOT Robert | Hygiène et médecine préventive | |
| IDELMAN Simon | Physiologie animale | |
| IVANES Marcel | Electricité | |
| JALBERT Pierre | Histologie | |
| JOLY Jean-René | Mathématiques pures | |
| JOUBERT Jean-Claude | Physique du Solide | |
| JULLIEN Pierre | Mathématiques pures | |
| KAHANE André | Physique générale | |
| KUHN Gérard | Physique | |
| LAJZEROWICZ Jeanine | Physique | |
| LAJZEROWICZ Joseph | Physique | |
| LANCIA Roland | Physique atomique | |
| LE JUNTER Noël | Electronique | |
| LEROY Philippe | Mathématiques | |
| LOISEAUX Jean-Marie | Physique nucléaire | |
| LONGEQUEUE Jean-Pierre | Physique nucléaire | |
| LUU DUC Cuong | Chimie organique | |
| MACHE Régis | Physiologie végétale | |
| MAGNIN Robert | Hygiène et Médecine préventive | |
| MARECHAL Jean | Mécanique | |
| MARTIN-BOUYER Michel | Chimie (CUS) | |
| MAYNARD Roger | Physique du Solide | |
| MICHOULIER Jean | Physique (I.U.T. "A") | |
| MICOUD Max | Maladies infectieuses | |
| MOREAU René | Hydraulique (INP) | |
| NEGRE Robert | Mécanique | |
| PARAMELLE Bernard | Pneumologie | |
| PROGOUD François | Analyse (IUT B) | |

## MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (Suite)

| | | |
|---|---|---|
| MM. | PERRET Jean | Neurologie |
| | PERRIN Louis | Pathologie expérimentale |
| | PFISTER Jean-Claude | Physique du Solide |
| | PHELIP Xavier | Rhumatologie |
| Mle | PIERY Yvette | Biologie animale |
| MM. | RACHAIL Michel | Médecine interne |
| | RACINET Claude | Gynécologie et obstétrique |
| | RICHARD Lucien | Botanique |
| Mme | RINAUDO Marguerite | Chimie macromoléculaire |
| M. | ROMIER Guy | Mathématiques (IUT B) |
| MM. | ROUGEMONT (DE) Jacques | Neuro-Chirurgie |
| | SHAN Jean-Claude | Chimie Générale |
| | STIEGLITZ Paul | Anesthésiologie |
| | STOEBNER Pierre | Anatomie pathologique |
| | VAN CUTSEM Bernard | Mathématiques appliquées |
| | VEILLON Gérard | Mathématiques appliquées (INP) |
| | VIALON Pierre | Géologie |
| | VOOG Robert | Médecine interne |
| | VROUSSOS Constantin | Radiologie |
| | ZADWORNY François | Electronique |

## MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BOUDOURIS Georges | Radioélectricité |
| | CHEEKE John | Thermodynamique |
| | GOLDSCHMIDT Hubert | Mathématiques |
| MM. | SIDNEY STUARD | Mathématiques pures |
| | YACOUD Mahmoud | Médecine légale |

## CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

| | | |
|---|---|---|
| Mme | BERIEL Hélène | Physiologie |
| Mme | RENAUDET Jacqueline | Microbiologie |

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble dans le service de Physico-Chimie des Combustibles.

A Monsieur le Professeur A. Lacaze, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le Jury d'examen, je le prie d'accepter mes remerciements les plus sincères.

A Monsieur le Professeur E. Bonnier, qui a bien voulu faire partie du Jury, je l'en remercie vivement.

A Monsieur le Professeur P. Desré, qui a suivi l'évolution de mon travail avec une sollicitude constante, je lui témoigne ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur P. Hicter, pour sa participation à ce Jury, et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail.

A Messieurs Blin, Chef du Département de Métallurgie, Blum, Chef du Service de Physico-Chimie des Combustibles et Schaub, Chef de Section, j'exprime ma reconnaissance de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Potard, qui m'a suivie et conseillée dans mon travail.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire pour leur concours et leur excellent contact humain. En particulier, j'exprime ma gratitude à Monsieur Duserre qui a facilité la réalisation de mes expériences.

Je remercie également toutes les personnes qui ont participé à la rédaction de ce mémoire.

# PLAN DE TRAVAIL


INTRODUCTION -

CHAPITRE I - DIFFUSION dans l'ETAT LIQUIDE.

I-1 - Mouvement aléatoire et loi de Fick

I-2 - Variation des coefficients de diffusion avec la température

CHAPITRE II - MESURE des COEFFICIENTS d'AUTODIFFUSION $D^{Sb\,In}_{Sb^*}$ et $D^{Sb\,In}_{In^*}$ dans l'ALLIAGE LIQUIDE (Sb,In) EQUI-ATOMIQUE - ETUDE de leur VARIATION avec la TEMPERATURE.

II-1 - Méthode expérimentale

II-2 - Résultats expérimentaux

II-3 - Interprétation et discussion

CHAPITRE III - ETUDE de la VARIATION AVEC la CONCENTRATION des COEFFICIENTS d'AUTODIFFUSION de l'ANTIMOINE et de l'INDIUM dans les ALLIAGES LIQUIDES (Sb,In).

III-1 - Résultats expérimentaux

III-2 - Interprétation des résultats

III-3 - Calcul théorique du rapport $D^{Sb\,In}_{Sb^*} / D^{Sb\,In}_{In^*}$ à dilution infinie

III-3-1/ Modèle des fluctuations

III-3-2/ Modèle des fluctuations critiques

III-3-3/ Théorie des "trous"

III-3-4/ Potentiel "sel-consistent de Hartree"

III-4 - Estimation des coefficients d'interdiffusion chimique

CONCLUSION -

ANNEXE I -

ANNEXE II -

BIBLIOGRAPHIE -

# INTRODUCTION

L'intérêt de l'étude des semi-conducteurs liquides est très divers. Celui-ci réside essentiellement dans les applications à la technologie de croissance de matériaux semi-conducteurs, leur purification et leur dopage. D'autre part, ce type d'étude contribue au développement de la physique de l'état liquide en qu'elle permet de connaître la nature de la liaison chimique après fusion.

Nous avons choisi les alliages (Sb,In), dont le composé défini équi-atomique est semi-conducteur. Nous avons mesuré les coefficients d'autodiffusion de l'antimoine et de l'indium dans les alliages liquides à différentes températures et compositions.

Le chapitre I est une synthèse des modèles de diffusion dans les métaux purs liquides et de leur extension aux alliages.

Dans le chapitre II nous décrivons la méthode expérimentale employée, et nous étudions la variation des coefficients d'autodiffusion dans l'alliage équi-atomique (Sb,In) avec la température.

Dans le chapitre III sont exposés les résultats obtenus sur l'influence de la composition sur les coefficients d'autodiffusion.

# CHAPITRE I

## DIFFUSION DANS L'ETAT LIQUIDE

L'étude du transport de matière dans un métal, un semi-conducteur ou un alliage liquide fournit des informations sur la structure atomique d'une part et sur les potentiels d'interaction atomique d'autre part.

La diffusion dépend en particulier :

- de la liaison interatomique
- du rayon atomique
- du nombre de coordinations.

De nombreuses théories ont été développées pour rendre compte de la variation du coefficient d'autodiffusion avec la température, et avec la concentration dans le cas des alliages binaires.

### I-1 - MOUVEMENT ALEATOIRE et LOI DE FICK -

L'étude théorique de l'autodiffusion peut être abordée à partir du mouvement brownien : chaque particule effectue des déplacements successifs purement aléatoires. Aucune force extérieure ne doit agir sur les atomes, et les déplacements atomiques doivent être indépendants les uns des autres. En particulier, le mouvement réel d'une particule doit être totalement indépendant du déplacement précédent.

Il est possible dans ces conditions d'étudier le déplacement unidirectionnel d'un atome qui effectue des sauts successifs de même amplitude $\ell$. Si cet atome se retrouve au bout de temps $t$, à une distance $x = m\ell$ de l'origine (t=0) correspondant à $m$ sauts, cela signifie que sur $N$ sauts effectifs, $m+s$ étaient orientés dans un sens et $s$ dans le sens opposé.

Avec : $(m+s) + s = N$

Soit : $s = \frac{1}{2}(N - m)$ I-1

Le nombre de façons possibles de parcourir la distance $x = m\ell$ est donc :

$$C_N^s = \frac{N!}{s!\,(m+s)!} = \frac{N!}{\left[1/2\,(N-m)\right]!\,\left[1/2\,(N+m)\right]!} \qquad \text{I-2}$$

Le mouvement étant purement aléatoire, la probabilité de sauts dans un sens ou dans l'autre est évidemment 1/2 ; la probabilité $\omega^{(N)}(m)$ de trouver l'atome à la distance $x = m\ell$ de l'origine (t=0) après N sauts est donc :

$$\omega^{(N)}(m) = C_N^s \left(\frac{1}{2}\right)^N \qquad \text{I-3}$$

Cette expression peut être développée en utilisant la formule de Stirling, si N est suffisamment grand :

$$\omega^{(N)}(m) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right) \qquad \text{I-4}$$

Soit $P^{(N)}(x)$, $\wedge x$ la probabilité de trouver l'atome dans l'intervalle $x - \frac{\Delta x}{2}$ et $x + \frac{\Delta x}{2}$ après $\underline{N}$ sauts d'amplitude $\underline{\ell}$ et de même probabilité. Si $\underline{N}$ et $\underline{m}$ sont grands, et si $\wedge x$ est petit par rapport à $x = m\ell$, la probabilité $\omega^{(N)}(m)$ est constante dans l'intervalle $\Delta x$.

De ce fait :

$$P^{(N)}(x).\ \Delta x = \omega^{(N)}(m)\ \frac{\wedge x}{2\ell} \qquad \text{I-5}$$

$\left(\frac{\Delta x}{2}\right).\ \frac{1}{\ell}$ étant le nombre de places que peut occuper l'atome dans l'intervalle $\Delta x$.

Il est commode d'introduire la vitesse D d'extension en phase de P ; si la particule effectue $\underline{n}$ sauts par unité de temps :

$$D = \frac{1}{2}\, n\, \ell^2 = \frac{1}{2}\,\frac{N}{t}\,\ell^2 = \frac{\langle \left[x(t) - x(0)\right]^2 \rangle}{t} \qquad \text{I-6}$$

L'expression (I-5) devient, compte tenu des relations (I-4) et (I-6) :

$$P^{(N)}(x) \rightarrow P(x,t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad \text{I-7}$$

$N\ell^2$ est le déplacement quadratique moyen $\langle x^2 \rangle$ dans la direction choisie, et dans un milieu isotope pour une direction quelconque :

$$\langle \ell^2 \rangle = 3\ \langle x^2 \rangle$$

De ce fait :

$$D = \frac{1}{6}\frac{\langle \rho^2 \rangle}{t} = \frac{1}{2}\frac{\langle x^2 \rangle}{t} \qquad \text{I-8}$$

La fonction P(x,t) est une fonction paire, l'atome a en effet une probabilité égale de sauter dans un sens ou dans l'autre. De ce fait, tous les moments impairs $\langle x^{2\rho+1} \rangle$ sont nuls. En particulier :

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t)\, x\, dx = 0$$

Soit c(x,t) la concentration à l'instant t dans un élément de volume de section unité et limitée par les plans de cote x et x+dx. Après un intervalle de temps $\tau = (t'-t)$, les atomes se sont déplacés. La probabilité de les trouver dans l'élément de volume délimité par x' et x'+dx' sera pour chacun d'eux, en posant $X = x'-x$ : $P(X, \tau)\, dX$.

La concentration des atomes dans l'élément x', x' + dx' sera donc égale à $c(x,t)\, dx$. $P(X,\tau)dx' = c\left[(x'-X),t\right] dX\, P(X,\tau)\, dx'$

$$c(x',t')\, dx' = \int_{X=-\infty}^{X=+\infty} c\left[(x'-X),t\right] dX\, P(X,\tau)\, dx'$$

Cette fonction peut être développée en série par rapport à t' dans le premier membre, et par rapport à X dans le second membre. Il vient :

$$c(x',t') = c(x',t) + \frac{\partial c}{\partial t}(x',t) + \ldots = \int_{-\infty}^{+\infty} \{c(x',t) - X\frac{\partial c}{\partial x}(x',t) +$$

$$+ \frac{X^2}{2!}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x',t) - \ldots\} P(X,\tau)\, dX$$

$$= c(x',t) \int P(\ ,X)dX - \frac{\partial c}{\partial x} \int X\, P(\tau,X)\, dX + \ldots$$

$$= c(x',t) - \frac{\partial c}{\partial x}\langle X \rangle + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\langle X^2 \rangle - \ldots$$

Le moment impair étant nul, il vient en négligeant les termes d'ordre égal ou > à 4 :

$$\tau \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{2}\langle X^2 \rangle \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{I-9}$$

Cette dernière relation, qui n'est autre que la deuxième loi de Fick, montre que la vitesse D, d'extension en phase de P, est en fait le coefficient d'autodiffusion :

$$D = \frac{1}{2} \frac{\langle X^2 \rangle}{\tau} = \frac{1}{2} n \ell^2 \qquad \text{I-10}$$

Deux facteurs interviennent dans cette expression ; d'une part la longueur $\ell$ d'un déplacement élémentaire et d'autre part la fréquence de déplacement n. A des degrés différents tous deux dépendent de la température et également de la concentration dans le cas d'un alliage.

## I-2 - VARIATION des COEFFICIENTS de DIFFUSION avec la TEMPERATURE -

Les premiers modèles qui permettent l'étude de la variation du coefficient de diffusion avec la température, déterminent le déplacement quadratique moyen, $\langle x^2 \rangle$, de la particule. Ce déplacement quadratique moyen est lié au coefficient de friction. Ainsi la solution de l'équation de Langevin pour le mouvement brownien, conduit à la relation classique :

$$D = \frac{kT}{\xi} = kTM \qquad \text{I-11}$$

où $\xi$ est le coefficient de friction, et M la mobilité de la particule qui diffuse. L'annexe I donne la démonstration de cette relation fondamentale.

En particulier, on obtient l'équation de Stokes-Einstein quand la force d'entraînement est donnée en fonction du coefficient de viscosité par : $F = 6 \pi \eta v_t r$
avec $v_t$ vitesse d'entraînement, r rayon de la particule qui diffuse. La relation de Stokes permet de relier viscosité et coefficient de diffusion :

$$D = \frac{kT}{6 \pi r \eta} \qquad \text{I-12}$$

$\frac{F}{v_t}$ étant le coefficient de friction $\xi$

L'idée fondamentale est de considérer que les particules diffusent dans un milieu continu. Les rayons des atomes du liquide métallique ainsi calculés sont en bon accord avec le rayon ionique cristallographique. Mais il s'agit d'un modèle non approprié à la structure des liquides. Les hy-

pothèses que la particule diffuse dans un milieu continu, avec une vitesse uniforme, constituent une première approximation.

L'équation de Sutherland[1] est une correction empirique de celle de Stokes-Einstein. Elle tient compte de la différence de taille qui existe entre la particule qui diffuse et le volume du liquide déplacé. Ainsi, elle modifie empiriquement la loi de Stokes, par la relation suivante pour la force d'entraînement :

$$F = 3\pi r \eta v_t \left[\frac{\beta r + 2}{\beta r + 3}\right]$$

où $\beta$ est le coefficient de friction par glissement, entre la particule qui diffuse, et le test du liquide. En substituant cette relation dans l'équation (I-11), le coefficient de diffusion devient :

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}\left[\frac{\beta r + 3}{\beta r + 2}\right] \qquad \text{I-13}$$

Cette relation se réduit à la forme (I-12), quand il n'y a pas de glissement ($\beta$ grand) ce qui correspond à un volume de particule important. Dans le cas où toutes les particules ont la même forme sphérique, on suppose qu'elles se regroupent de telle sorte que celles qui diffusent, se déplacent de trou à trou. Dans ce cas $\beta = 0$ et le coefficient de diffusion devient :

$$D = \frac{kT}{4\pi r \eta} \qquad \text{I-14}$$

Cette équation est satisfaisante si on utilise le rayon ionique de Pauling. Mais en ce qui concerne l'hétérodiffusion, les travaux de Ma et Swalin[8] pour la diffusion de solutés dans Sn liquide, montrent que les valeurs prévues par ces équations ne s'accordent pas avec les valeurs expérimentales. Ceci est aisément compréhensible car dans ce cas, les interactions entre solvant et soluté ont été négligées.

Walls et Upthergrove[3] ont présenté un modèle pour évaluer la mobilité, obtenant ainsi le coefficient de diffusion au moyen de l'expression (I-11). Pour cela ils considèrent que la force qui agit sur l'atome qui diffuse, s'exerce aussi sur la surface associée au volume engagé par la dif-

fusion. Ce dernier comprend le volume de l'atome, ainsi que celui entraîné pendant son déplacement. Ces considérations conduisent à l'expression suivante :

$$D = z^{-1/3} \frac{kT}{2\pi h b (2b+1)} \left(\frac{V}{N_o}\right)^{2/3} \frac{1}{\eta} \qquad \text{I-15}$$

dans laquelle apparaît un paramètre b, fonction du rapport entre le volume de l'atome et la distance interatomique. z est le nombre moyen de premiers voisins. De bons résultats ont été obtenus avec ce modèle, pour le Zn, le Na, Hg, Sn et d'autres métaux. Quand b = 1/2, l'équation se réduit à l'expression de Sutherland. Ce modèle est encore inapplicable à la diffusion d'impuretés, car il néglige également les interactions soluté-solvant.

Eyring et col.[4] ont présenté un modèle pour le transport de masse dans les liquides. Ils supposent d'une part que celui-ci possède un nombre de trous ou d'espaces vides, et d'autre part que la diffusion est un processus activé, où la particule saute d'une position d'équilibre à une autre. Le coefficient de diffusion devient alors :

$$D = \frac{kT}{2 a r \eta} \qquad \text{I-16}$$

où a est un paramètre géométrique égal à 1 pour l'autodiffusion, ainsi que pour des systèmes de particules identiques. Plus récemment, le modèle a été modifié[5,6] et l'équation de diffusion a revêtu la forme suivante :

$$D = \frac{kT}{z' \eta} \cdot \frac{1}{\frac{\lambda_2 \lambda_3}{\lambda_1}} \qquad \text{I-17}$$

z' étant le nombre de premiers voisins qui se trouvent dans le même plan que l'atome qui diffuse, $\lambda_1$ la distance qui sépare deux couches d'atomes, et $(\lambda_2 \lambda_3)$ l'aire occupée par l'atome qui diffuse, sur le plan de coupe.

Ce modèle donne des résultats corrects pour plusieurs métaux simples, mais l'idée selon laquelle le mouvement de diffusion est uniquement possible, lorsqu'un vide de dimensions atomiques est créé, est peut-être trop restrictive.

Li et Chang[8] ont modifié l'équation d'Eyring, et redéfini la vitesse des atomes pour inclure le mouvement relatif entre l'atome qui diffuse et ses voisins. Ils arrivent à l'expression suivante :

$$D = \frac{z-z'}{2z} \cdot \frac{kT}{2\pi r} \qquad \text{I-18}$$

laquelle est équivalente à celle de Sutherland si $\frac{z-z'}{2z} = 2\pi$ ; z est le nombre de premiers voisins qui entourent la particule qui diffuse, et z' le nombre de premiers voisins dans un plan simple.

Le modèle dit de "sphères dures" a été développé par Cohen et Turnbull[9]. Dans ce modèle les atomes sont considérés comme des sphères dures qui se déplacent au hasard dans le volume libre d'une cellule, et les fluctuations de densité ouvrent le chemin des déplacements. Pour que la diffusion ait lieu, il faut admettre l'existence d'un vide critique, et dans ce sens, le concept est analogue à celui de l'existence d'une énergie d'activation. Cohen et Turnbull obtiennent l'expression suivante pour le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{1}{6} r^{*} \; u \; \exp\left(-\gamma v^{*}/v_f\right) \qquad \text{I-19}$$

avec $r^{*}$ le diamètre atomique à 0°K - $\gamma$ un paramètre compris entre 0,5 et 1, qui tient compte du recouvrement du volume libre, et $v^{*}$ est le volume libre critique pour le mouvement d'une particule. $v_f$ est le volume libre moyen d'une cellule de solvant, et u la vitesse d'une particule dans une cellule, pris égal à $(\frac{3kT}{m})^{1/2}$. Les résultats expérimentaux montrent que le vide critique a une dimension de l'ordre d'un cœur ionique.

Sur la base d'un modèle de fluctuations, Swalin[10] déduit une équation de diffusion. Il postule que l'atome bouge à cause d'une fluctuation locale de densité dans le liquide. L'énergie d'une telle fluctuation a été exprimée au moyen du potentiel interatomique de Morse. Cette théorie conduit à :

$$D = \frac{3Z^2 N_o k_B^2 T^2}{0,6\, h\, \Delta H_v \alpha^2} = 1,29.10^{-8} \frac{T^2}{\Delta H_v \alpha^2} \qquad \text{I-20}$$

où $\alpha$ est donné par la relation suivante :

$$\alpha^2 = \frac{Z N_o K}{4 \Delta H_v}$$ dans laquelle $\Delta H_v$ est la chaleur de vaporisation

et K la constante de force dérivée des données de compressibilité pour les structures cristallines.

Des publications plus récentes, comme les travaux de Vadovic et Colver[12] mettent en lumière l'obtention de résultats acceptables pour la variation du coefficient d'autodiffusion en fonction de la température. Ils expriment le coefficient de diffusion sous la forme suivante :

$$D = \left(\frac{r}{2}\right)\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}\left[\frac{1}{9{,}385\,(T_f\,\rho/T\,\rho_f) - 1}\right] \qquad \text{I-21}$$

en se basant sur un modèle de sphères dures, entre lesquelles agissent des forces répulsives très fortes, à courte distance. Dans cette relation, r est le rayon atomique de l'atome qui diffuse ; $T_f$ et $\rho_f$ sont respectivement la température de fusion, et la densité du liquide à cette température.

Cette brève synthèse montre que les modèles courants de diffusion dans les métaux liquides sont de deux types : ceux qui sont basés sur la localisation d'un volume libre de dimensions ioniques, et les modèles de fluctuations de densité. Les uns comme les autres ont donné des résultats satisfaisants dans un nombre limité de métaux liquides purs. Suivant le modèle, la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température suit une loi classique d'Arrhénius, ou est linéaire en T. Les derniers travaux de Nachtrieb et Rice[22] donnent une variation de D avec T, en $T^{3/2}$. Le problème est évidemment encore plus complexe pour traduire le phénomène de diffusion dans le cas d'un alliage liquide.

Pour interpréter nos résultats, nous avons appliqué la méthode de Rice et Gray. Cette théorie, dans son développement, est absolument différente des précédents, puisqu'elle est fondée uniquement sur des données structurales. Il est nécessaire de connaître le potentiel de paires effectif et la densité du liquide.

Il existe de nombreuses formes de potentiels, qui conduisent

à l'estimation de coefficients de friction, puis au coefficient de diffusion :

$$D = \frac{kT}{\xi} = \frac{kT}{\xi_H + \xi_S + \xi_{SH}} \qquad \text{I-22}$$

Dans cette relation $\xi$ est le coefficient de friction dû aux interactions répulsives entre "cœur dur", $\xi_S$ est le résultat des interactions à longue distance entre atomes voisins, et $\xi_{SH}$ représente les effets croisés. Cette séparation en trois termes du coefficient de friction est basée sur l'hypothèse que le potentiel de paires est additif. Nous pouvons donc la diviser en un terme répulsif dû au "cœur dur" ($u_H$) et un terme d'interaction à longue distance ($u_S$). Il est possible d'écrire :

$$u(R) = u_H(R) + u_S(R)$$

Si $\sigma$ est le diamètre du "cœur dur" :

$$u_H(R) = \infty \quad \text{et} \quad u_S(R) = 0 \qquad R < \sigma$$

$$u_H(R) = 0 \quad \text{et} \quad u_S(R) = f(R) \qquad R \geq \sigma$$

La contribution due aux effets à courte distance est donnée par :

$$\xi_H = \frac{8}{3}\, \rho\, g^{(2)}(\sigma)\, \sigma^2\, (\pi m k T)^{1/2}$$

où $\rho$ est la densité (nombre d'atomes par $cm^3$) ; $g^{(2)}(\sigma)$ est la valeur de la fonction de corrélation de paires pour $R = \sigma$, et m la masse de l'ion. La valeur $\xi_S$ est, selon le modèle de Rice et Kirkwood[37] :

$$\xi_S = \left[\left(\frac{m\rho}{3}\right) \int_{\sigma}^{\infty} u\, \pi R^2 \nabla_R^2\, u_S(R)\, g^{(2)}(R)\, dR\right]^{1/2}$$

Les effets croisés $\xi_{SH}$ sont donnés par expression très complexes qui dépendent de $u_S(R)$ et de $g^{(2)}(\sigma)$.

La méthode fut appliquée à différents métaux liquides, en étudiant dans chaque cas l'importance relative des termes qui composent le coefficient de friction. Elle permet également de tester les potentiels de paires, en comparant les résultats du calcul avec les valeurs expérimentales. La méthode peut également être appliquée aux alliages, et dans ce cas, il est nécessai-

re de choisir un potentiel, et de connaître la fonction $g^{(2)}(\sigma)$ par des expériences de diffraction de neutrons ou de rayons X.

Cette méthode de calcul est utilisée dans le chapitre suivant pour interpréter les résultats que nous avons obtenus pour le coefficient d'autodiffusion de l'indium et de l'antimoine dans l'alliage $InSb_{0,5}$.

## CHAPITRE II

## MESURE des COEFFICIENTS d'AUTODIFFUSION $D^{Sb\,In}_{Sb^*}$ et $D^{Sb\,In}_{In^*}$ dans l'ALLIAGE LIQUIDE (Sb,In) EQUI-ATOMIQUE. - ETUDE de leur VARIATION avec la TEMPERATURE

Le diagramme de phases (Fig. II-1) de l'antimoine et de l'indium, présente un composé défini pour $x_{Sb} = x_{In} = 0,5$. A l'état solide, ce composé défini est semi-conducteur et se caractérise par la nature des liaisons interatomiques du même titre que le Ge et le Si. Sa structure est du type ZnS (Fig. II-2).

La liaison n'est pas purement covalente, puisque les orbitales sont asymétriques. C'est une liaison covalente à caractère ionique partiel. A l'état solide, chaque atome d'indium (configuration $s^2 p^1$) est entouré de quatre atomes d'antimoine (configuration $s^2 p^3$), et inversement. Généralement, on peut supposer que les liaisons se forment quand un électron est transféré de Sb vers In.

Les coefficients d'autodiffusion de Te et de Ge varient très rapidement avec la température dans une zone étroite au-dessus du point de fusion. A plus haute température, leur comportement est identique à celui des métaux liquides. Il est donc intéressant d'étudier l'alliage liquide (In,Sb) au-dessus du composé défini pour voir si une même anomalie existe.

### II-1 - METHODE EXPERIMENTALE -

Les expériences d'autodiffusion ont été réalisées dans une cellule qui permet de faire diffuser l'un dans l'autre, deux capillaires placés bout à bout. Cette méthode a été mise au point par Potard et Teillier[18].

La cellule utilisée est composée de disques de 5mm d'épaisseur, empilés et percés de trois trous de 1,5 mm de diamètre. Comme le

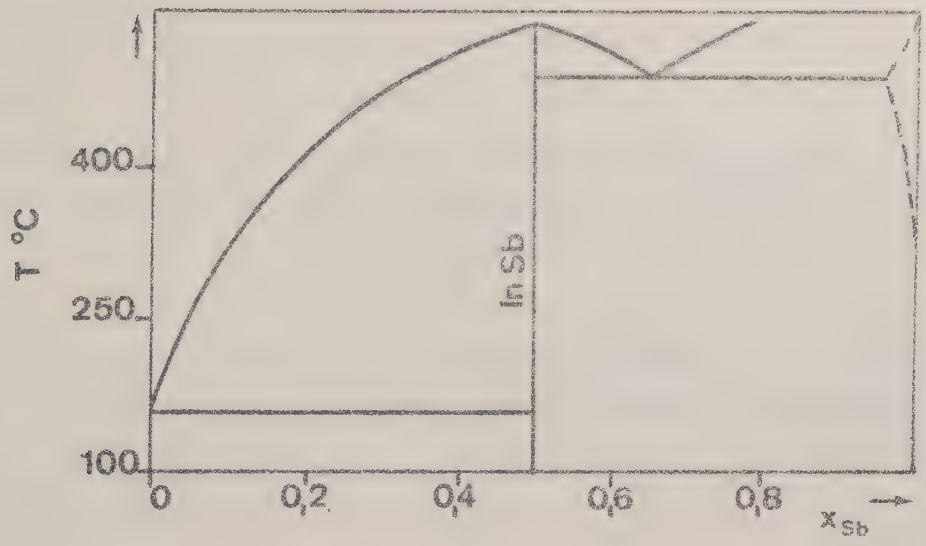



Figure II-1 : Diagramme de phases

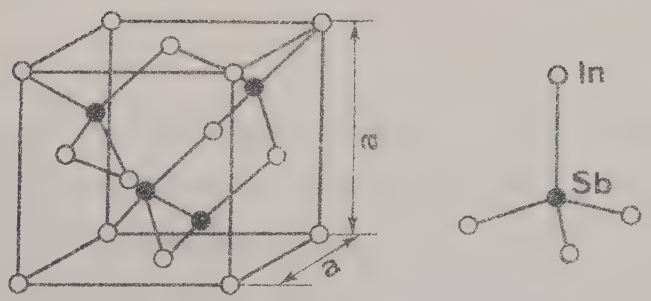



Figure II-2 : Structure type ZnS

montre la figure II-3, en position 1, les trous de disques de la partie supérieure (disques 1 à 8), et inférieure (disques 9 à 16), sont respectivement alignés, formant ainsi trois réservoirs capillaires dans la partie haute et trois dans la partie basse de la cellule, obstrués à leur extrémité inférieure.

En position 2, pour permettre la diffusion, les capillaires sont mis face à face. Une fois la diffusion terminée, une simple rotation des disques, les uns par rapport aux autres, permet de sectionner la veine liquide, et permet ainsi d'éviter les perturbations qui accompagnent la solidification (position 3).

Le four utilisé est un four à gradient MARSHALL vertical, équipé d'une régulation P.J.D. PHILIPS. Les fluctuations de la température enregistrées sur un MECI, ne dépassent pas 0,3 K. Le profil thermique du four est réglé de façon à maintenir la partie supérieure du capillaire à une température légèrement plus élevée que la partie inférieure ; cette précaution permet d'éviter les inversions de densité et les courants de convection[14].

Deux alliages équi-atomiques d'antimoine et d'indium, sont préparés dans des creusets de graphite sous une pression d'argon. L'un des deux contient une faible quantité de l'isotope radioactif. $Sb^{124}$ (demi-période de 60 j. - émetteur $\gamma$). L'autre, l'isotope $In^{113}$ (demi-période 118 j. - émetteur $\gamma$).

Le remplissage s'effectue par immersion de chaque moitié de la cellule, capillaires alignés, dans un des deux alliages à 973 K et sous une pression de 3 Kg d'argon.

Dans un premier temps la cellule est placée en position 1 pour un recuit d'homogénéisation des capillaires. Les capillaires sont ensuite alignés (position 2) pour permettre la diffusion.

Si $x = 0$ caractérise l'interface, les conditions suivantes aux

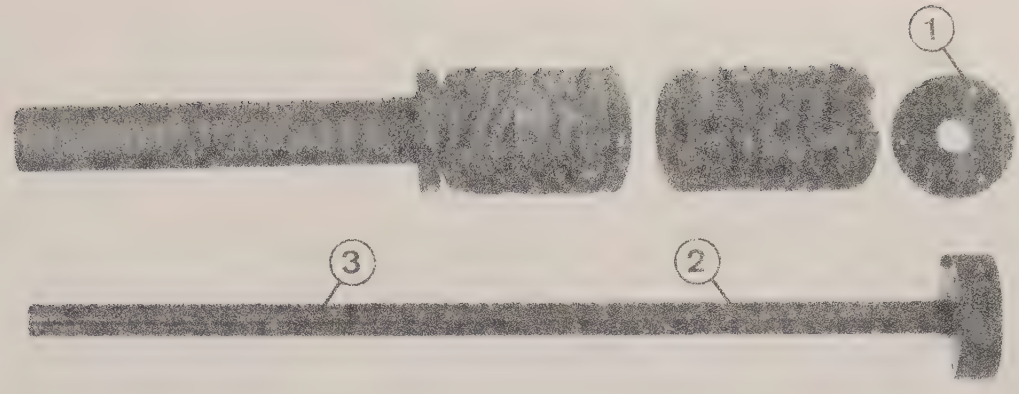
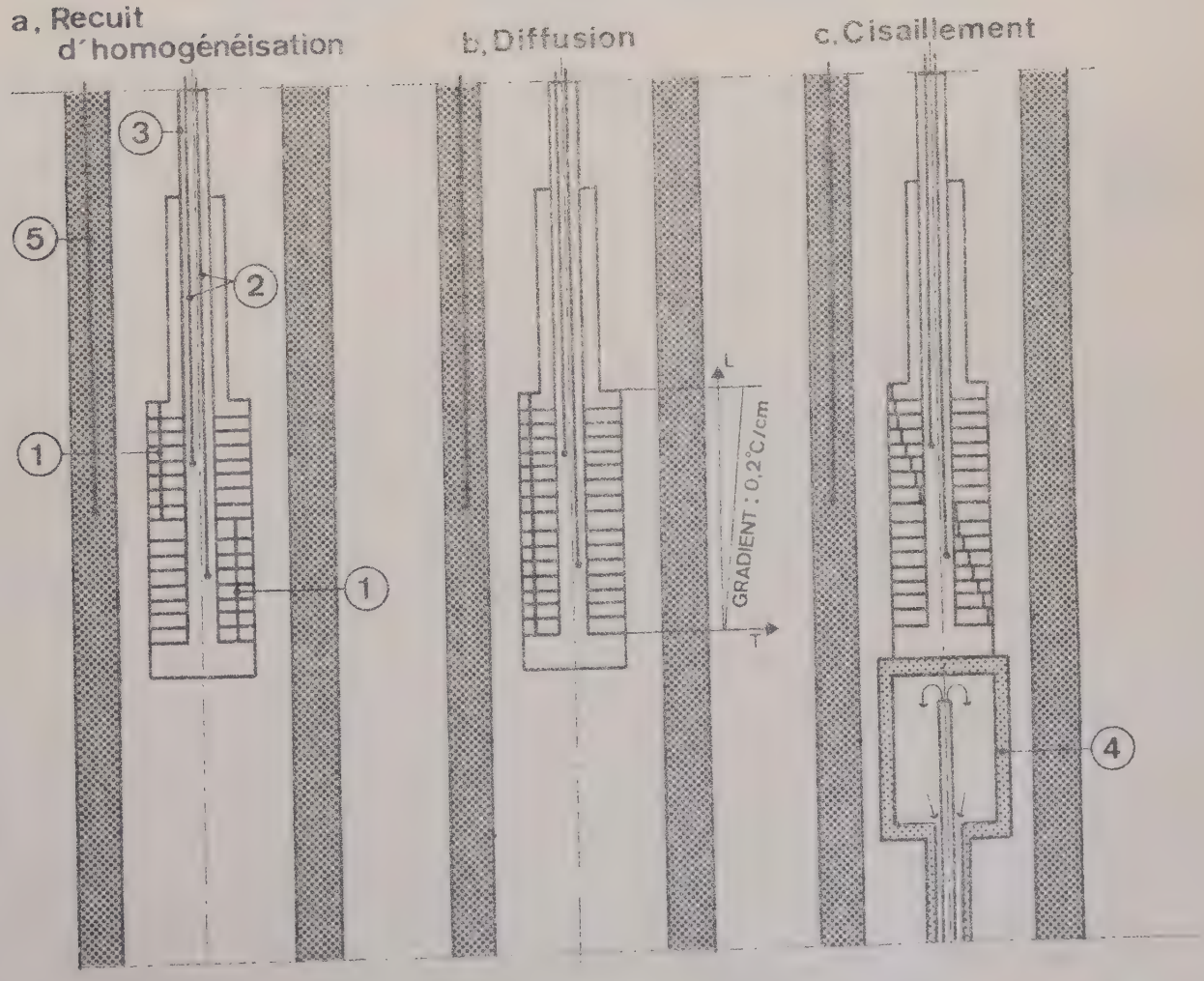



Figure II-3 : Cellule de diffusion :

1) capillaire 2) tige centrale
3) rainure pour le thermocouple




1) capillaire , 2) thermocouples. 3) tige de commande de la cellule. 4) refroidisseur ,

limites sont réalisées :

$t = 0$ $\quad c_{In^*} = c^{o}_{In^*}$ et $c_{Sb^*} = 0$ pour $x < 0$

$\quad c_{In^*} = 0$ et $c_{Sb^*} = c^{o}_{Sb^*}$ pour $x > 0$

$t = t$ $\quad c_{In^*} = c^{o}_{In^*}$ et $c_{Sb^*} = 0$ pour $x = -\infty$

$\quad c_{In^*} = 0$ et $c_{Sb^*} = c^{o}_{Sb^*}$ pour $x = +\infty$

Pour chacun des deux traceurs, la deuxième loi de Fick

$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$ admet les solutions suivantes (voir référence (15) par exemple).

$$c(x,t) = \frac{c_o}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad \text{pour } x > 0$$

et

$$c(x,t) = \frac{c_o}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \qquad \text{pour } x < 0$$

Il faut remarquer que c'est bien les coefficients d'autodiffusion $D_{Sb^*}$ et $D_{In^*}$ qui sont mesurés ici. En effet, les conditions du mouvement aléatoire sont bien vérifiées, compte tenu de la très faible quantité de traceurs, introduite dans les alliages.

Les temps de diffusion et la longueur des capillaires doivent être tels que les conditions aux limites soient vérifiées. Les capillaires sont analysés à l'aide d'un compteur multi-canaux, permettant d'identifier chaque isotope (200 canaux - 0 à 2 Mev.). Le profil de concentration dans chaque échantillon a été déduit de la hauteur des pics du spectre.

II-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

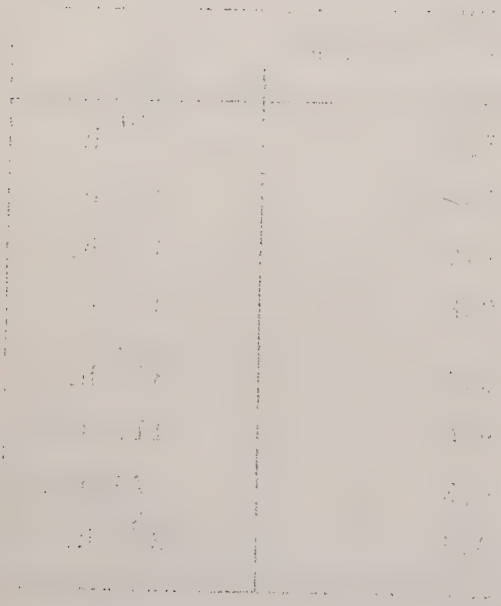
Dans le tableau suivant sont groupés les résultats expérimentaux obtenus pour les deux coefficients d'autodiffusion à diverses températures.

| T(°K) | $D_{Sb^*}^{SbIn\ 0,5} .10^{-5}$ (cm²/sec) | $D_{In^*}^{SbIn\ 0,5} .10^{-5}$ (cm²/sec) | $t_{diff}$ |
|---|---|---|---|
| 818 | 7,26 | 7,0 | $3^{40}$ h. |
| 836 | 6,81 | 6,84 | 4 h. |
| 859 | 7,6 | 7,6 | 3 h. |
| 916 | 10,0 | 9,8 | 3 h. |
| 923 | 10,02 / 9,4 | 9,9 | $3^{45}$ h. |
| 943 | 9,6 | 9,6 | 111 mn. |
| 986 | 9,6 | 8,2 | 79 mn. |
| 1063 | 9,5 | 9,4 | $2^{50}$ h. |

TABLEAU II-1

Nous avons représenté (Fig. II-4 et II-5) la variation du coefficient d'autodiffusion en fonction de la température. Nous représentons également les variations de la viscosité cinématique et de la densité selon Glazov[16]. Aux environs de 923 K, il existe un changement de courbure, pour la courbe représentant la variation de la diffusion avec la température. Cette anomalie se reproduit approximativement à la même température pour la viscosité et la densité. Des résultats plus nets ont été obtenus pour le Ge[17]. Plus récemment des courbes similaires ont été présentées par D. Kurlat[19] pour le Te. Ces résultats montrent qu'il est impossible d'exprimer les variations avec la température, de la viscosité et du coefficient de diffusion, par une simple loi d'Arrhénius. Les alliages liquides équi-atomiques (Al,Sb) et (Ga,Sb) présentent un comportement analogue.

Nous avons également représenté $\ln D_{Sb^*}^{Sb\,In}$ en fonction de (1/T). (Fig. II-6 et Tableau II-2).



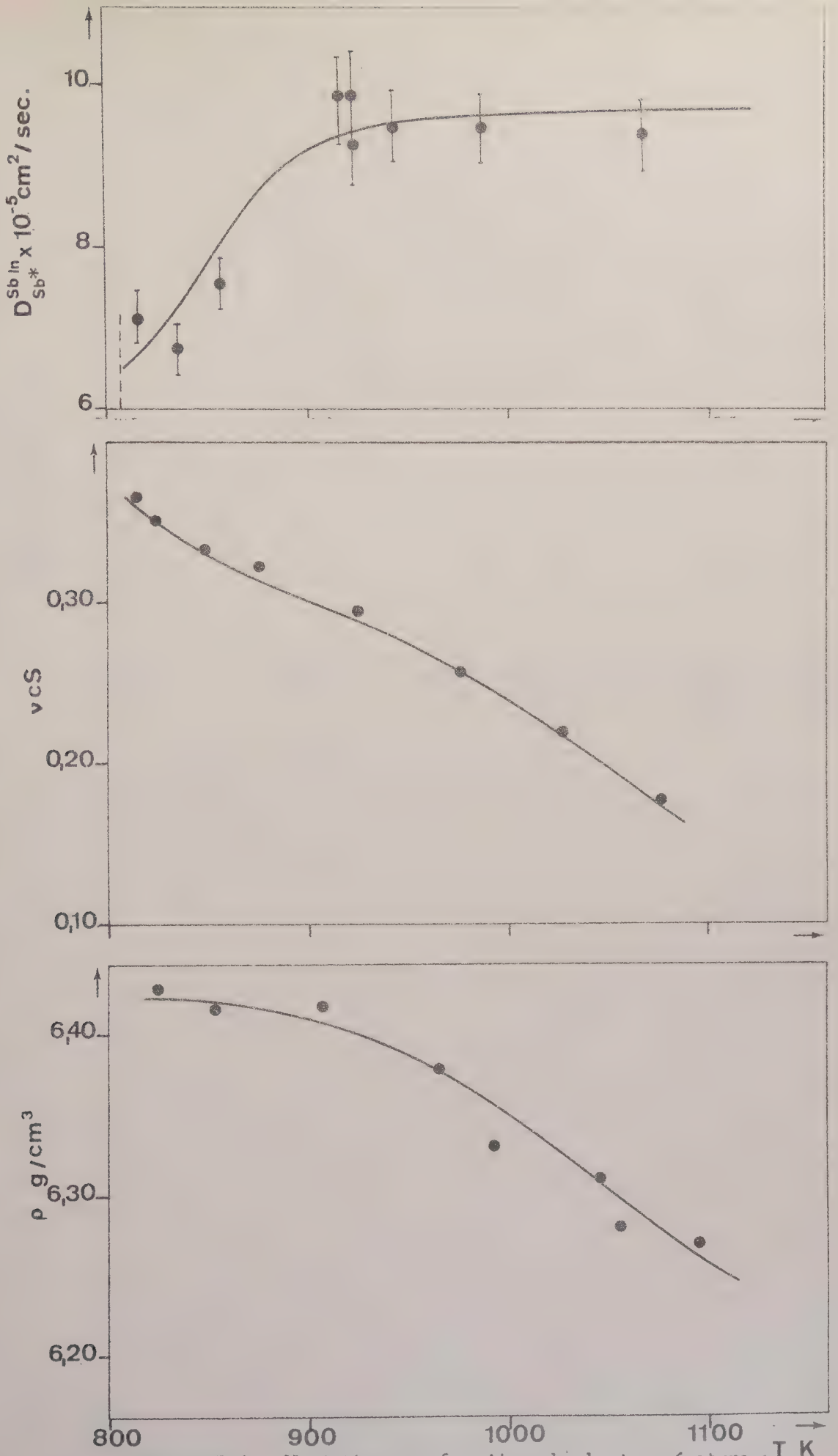



Figure II-4 : Variation en fonction de la température : du coefficient d'autodiffusion, de la viscosité cinématique et de la densité.

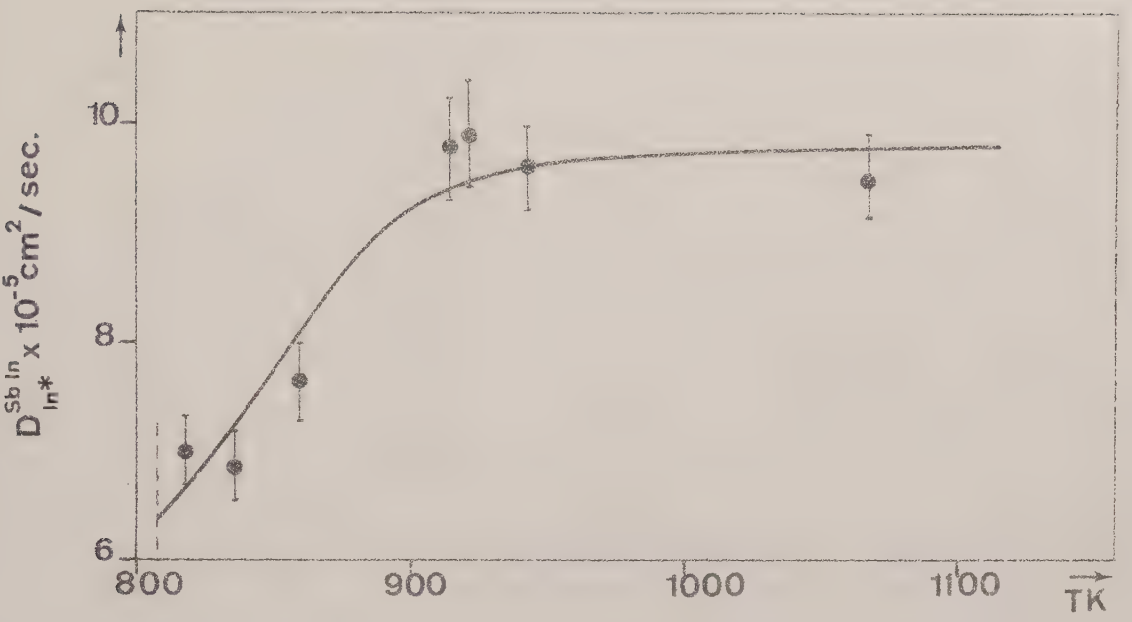



Figure II-5 : Influence de la température sur le coefficient d'autodiffusion de $In^*$ dans l'alliage $Sb\,In_{0,5}$.

| $\ln (D^{Sb\,In}_{Sb^*} . 10^{-5})$ | $1/T\ (°K^{-1})$ |
|---|---|
| 1,9824 | 0,00122 |
| 1,9184 | 0,001196 |
| 2,0281 | 0,00116 |
| 2,3026 | 0,00109 |
| 2,2407 | 0,00108 |
| 2,2618 | 0,00106 |
| 2,2618 | 0,001014 |
| 2,2513 | 0,000936 |

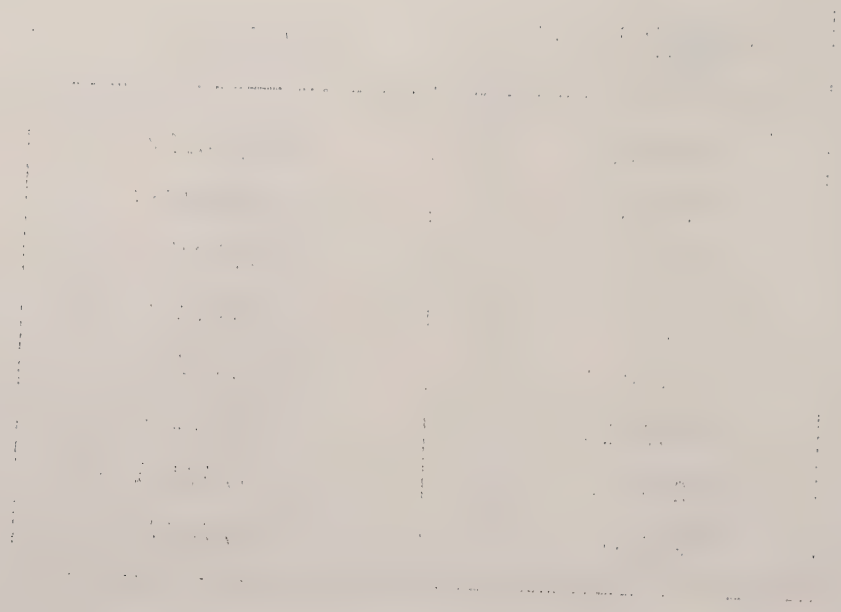
TABLEAU II-2

Cette représentation montre en toute évidence qu'il est impossible d'utiliser une loi d'Arrhénius pour étudier l'influence de la température sur le coefficient d'autodiffusion de l'antimoine.

Petrescu et col. ont utilisé la méthode du réservoir capillaire pour étudier $D^{Sb\,In\ 0,5\ (20)}_{In^*}$. Ces auteurs ont travaillé de $T_F$ à $T_F + 50$ K. Les valeurs de nos coefficients d'autodiffusion sont plus élevées (Tableau II-3), mais les deux courbes représentant dans cette zone de température la variation de D avec T, sont parallèles.

| PETRESCU | Présent Travail | T (°K) |
|---|---|---|
| $5,03.10^{-5}$ | $7.10^{-5}$ | 816 |
| $5,23.10^{-5}$ | $6,84.10^{-5}$ | 836 |
| $5,48.10^{-5}$ | $7,6.10^{-5}$ | 859 |

TABLEAU II-3



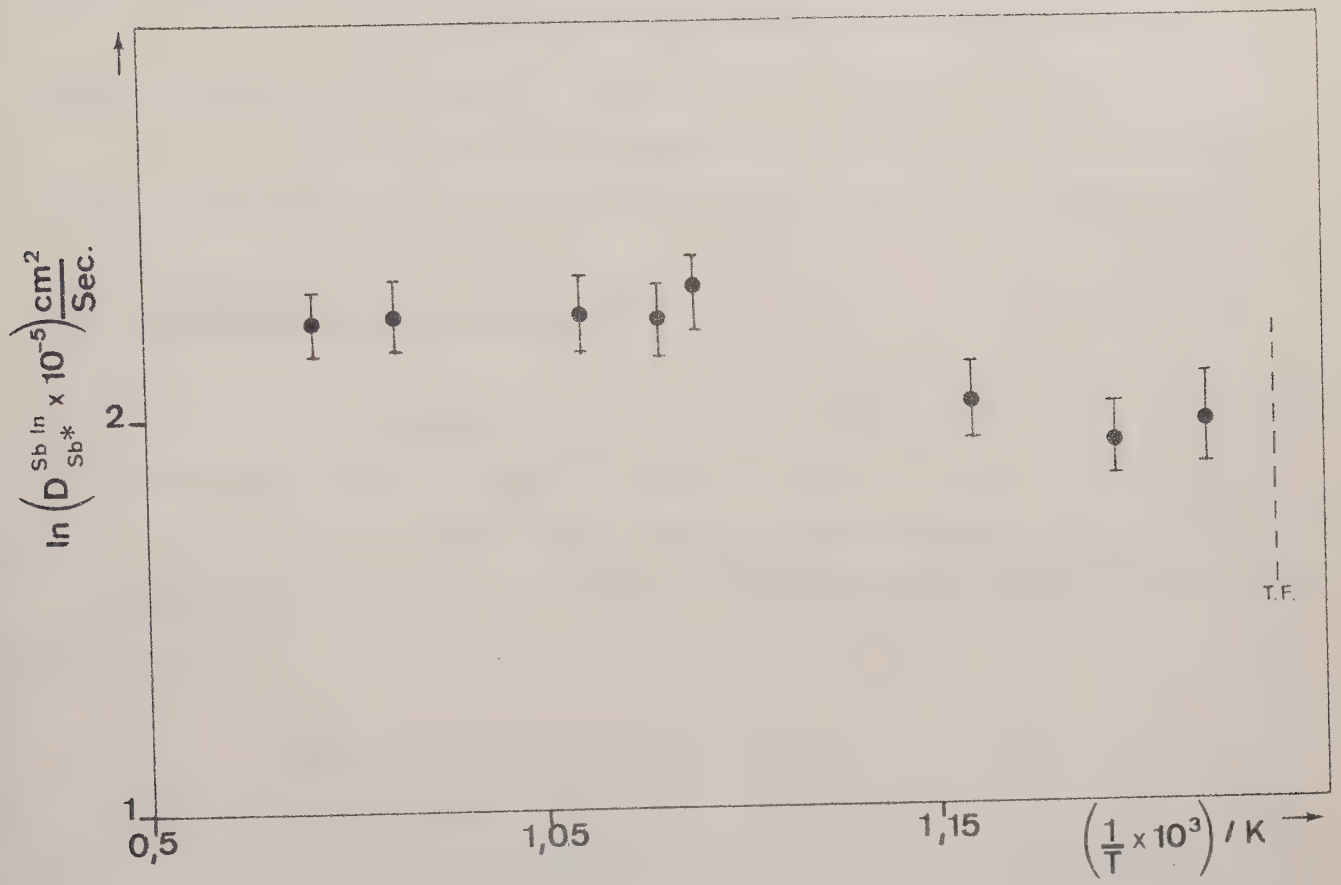



Figure II-6 : Variation de $\ell n D^{Sb\,In}_{Sb^*}$ en fonction de (1/T)

Nous considérons, néanmoins, que du point de vue expérimental, notre méthode est plus fiable pour les raisons suivantes :

- les capillaires utilisés ici sont plus longs - 8 cm -, contre seulement 2 cm pour les capillaires utilisés par Petrescu,

- notre méthode de cisaillement avant le refroidissement évite toute perturbation du profil de concentration lors de la solidification.

## II-3 - INTERPRETATION et DISCUSSION -

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons choisi la méthode de Rice et Gray[21]. Elle ne dépend que des données structurales, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre de ce mémoire. Cette méthode a été utilisée par Rice et Nachtrieb pour étudier le Hg et le Na liquides[22].

Les auteurs ont obtenu l'expression suivante :

$$D = \frac{kT}{\xi} = \frac{kT}{\xi_H + \xi_S + \xi_{SH}} \qquad \text{II-2}$$

où $\xi_H$ est le coefficient de friction dû aux interactions répulsives entre ions, $\xi_S$ est le résultat de faibles interactions à longue distance, et $\xi_{SH}$ représente les effets croisés.

Nous appliquerons cette méthode en séparant le potentiel d'interaction en deux termes : l'un à courte distance, et l'autre à longue distance, du type coulombien, tel qu'il est proposé par Shimoji[23].

Le potentiel d'interaction total entre un atome $\alpha$ et un atome $\beta$ peut alors s'écrire :

$$u(\alpha,\beta) = u_H(\alpha,\beta) + e^2 \frac{\Delta Z_\alpha \Delta Z_\beta}{|r_\beta - r_\alpha|} \qquad \text{II-3}$$

Dans cette relation $\Delta Z_\alpha$ et $\Delta Z_\beta$ sont les charges apparentes des atomes $\alpha$ et $\beta$. La théorie des sels ioniques, est utilisée pour alliages binaires équi-atomiques. D'après Shimoji, elle s'applique particulièrement bien à l'alliage

(In,Sb). Nous avons négligé dans nos calculs le terme "croisé" $\xi_{SH}$. Le terme $\xi_S$, dépendant de la contribution coulombienne au potentiel, s'annule. En effet dans l'expression :

$$\xi_S = \left[\frac{4\pi m \rho}{3} \int_\sigma^\infty \nabla^2_{\alpha\beta} u^{(2)}(R_{\alpha\beta})\, g_o^{(2)}(R^2_{\alpha\beta})\, dR_{\alpha\beta}\right]^{1/2} \qquad \text{II-4}$$

où $R_{\alpha\beta}$ est la distance entre les atomes $\alpha$ et $\beta$, la fonction $\nabla^2_{\alpha\beta} \frac{1}{(R_\alpha - R_\beta)}$ est nulle pour tout $R_\alpha \neq R_\beta$.

D'après Rice[21] ce résultat est valable pour tous les liquides ioniques.

Considérons maintenant le terme dû aux "cœurs durs". D'après la méthode de Rice et Gray, la valeur de $\xi_H$ est :

$$\xi_H = \frac{8}{3} \rho \sigma^2 g^{(2)}(\sigma) (\pi m k T)^{1/2} \qquad \text{II-5}$$

où $\rho$ est le nombre des ions par unité de volume ; $g^{(2)}(\sigma)$ la fonction corrélation de pairs, et $\sigma$ la distance entre premiers voisins. Les valeurs de $g^{(2)}(\sigma)$ et $\sigma$ ont été obtenues à partir de la courbe de diffraction de rayons X de Krebs[25].

$$\rho_{Sb} = 324.10^{20} \text{ at./cm}^3 \quad ; \quad \rho_{In} = 347.10^{20} \text{ at./cm}^3$$

$$\sigma = 3{,}17.10^{-8} \text{ cm}$$

$$g^{(2)}(\sigma) = 2.$$

Dans ces conditions :

$$\xi_H = 14{,}7.10^{-10} \text{ g./sec. } (Sb^*)$$

$$\xi_H = 15{,}3.10^{-10} \text{ g./sec. } (In^*)$$

Nous déduisons à T = 813 K

$$D^{Sb\,In}_{Sb^* calc.} = 7{,}73.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

$$D^{Sb\,In}_{In^* calc.} = 7{,}35.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Alors que les valeurs expérimentales sont respectivement :

$$D^{Sb\,In}_{Sb^* exp} = 7{,}26.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

$$D^{SbIn}_{In^* exp} = 7.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Ainsi en utilisant le concept de sels ioniques pour l'alliage $InSb_{0,5}$ nous obtenons un accord très satisfaisant entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des coefficients d'autodiffusion.

Les courbes de répartition des atomes obtenues à partir de mesures de diffusion X de Krebs, montrent qu'il peut exister approximativement 5,8 premiers voisins, et 11,5 deuxièmes voisins dans $InSb_{0,5}$ liquide. Cette structure est comparable à la structure ionique du type Na Cl.

De plus, le calcul de la tension de surface de l'alliage $InSb_{0,5}$ fait par Shimoji avec le même formalisme conduit à une valeur, laquelle s'avère cohérente.

Si dans l'état solide les liaisons sont covalentes mais partiellement ioniques, il semble bien que dans $InSb_{0,5}$ liquide, la nature ionique des liaisons devient prépondérante. Ce résultat semble plausible du fait qu'à l'état liquide les cœurs atomiques ont des mobilités relatives beaucoup plus grandes qu'à l'état solide, ce qui permet une individualisation ionique par déplacement de charge.

Cette transformation de la nature de la liaison est parfaitement possible. En effet la fonction d'onde qui représente les états électroniques de ce type de composé, peut s'exprimer comme une combinaison linéaire entre une fonction d'onde covalente et une ionique[40]

$$\Psi = a\,\Psi_{cov.} + b\,\Psi_{ion}$$

Les coefficients a et b donnent les "poids" relatifs de chaque type de liaison (lorsque $b \neq 0$, les "centres de gravité" des charges positives et négatives, ne coïncident plus et il y a formation d'un dipôle, c'est le cas d'une liaison covalente à caractère ionique partiel).

Il serait intéressant d'avoir des courbes de répartitions des atomes g(r) à différentes températures. Dans ce cas il serait possible de vérifier si la théorie de Rice s'applique à plus haute température, et si la nature ionique de liaisons interatomiques est conservée.

## CHAPITRE III

## ETUDE DE LA VARIATION AVEC LA CONCENTRATION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION DE L'ANTIMOINE ET DE L'INDIUM DANS LES ALLIAGES LIQUIDES (Sb,In)

### III-1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Nous avons employé la technique expérimentale décrite dans le chapitre précédent. La température a été fixée à 10 K environ au-dessus du point de fusion du composé défini. Dans la figure III-1 on montre un résultat typique de diffusion. On voit le profil des concentrations en fonction de la distance, pour $x_{Sb} = 0,2$. Les expériences sont réalisées à différentes concentrations, et les résultats sont donnés dans les colonnes 2 et 3 du Tableau III-1. En colonne 4 sont donnés les rapports $D^{Sb\,In}_{Sb^*}/D^{Sb\,In}_{In^*}$ pour les différentes concentrations étudiées, et en colonne 5, la valeur d'un coefficient de diffusion moyenne $\bar{D}$, défini par :

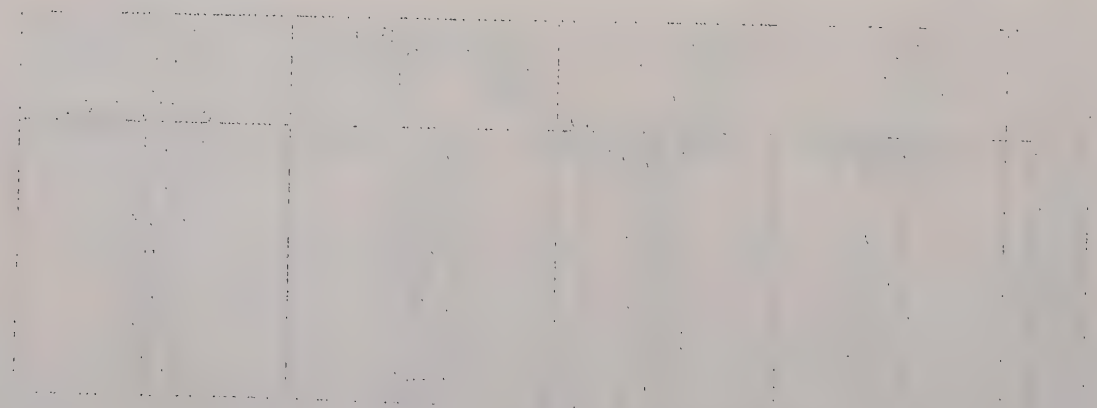
$$\bar{D} = D^{Sb\,In}_{Sb^*}\, x_{Sb} + D^{Sb\,In}_{In^*}\, x_{In} \qquad \text{III-1}$$

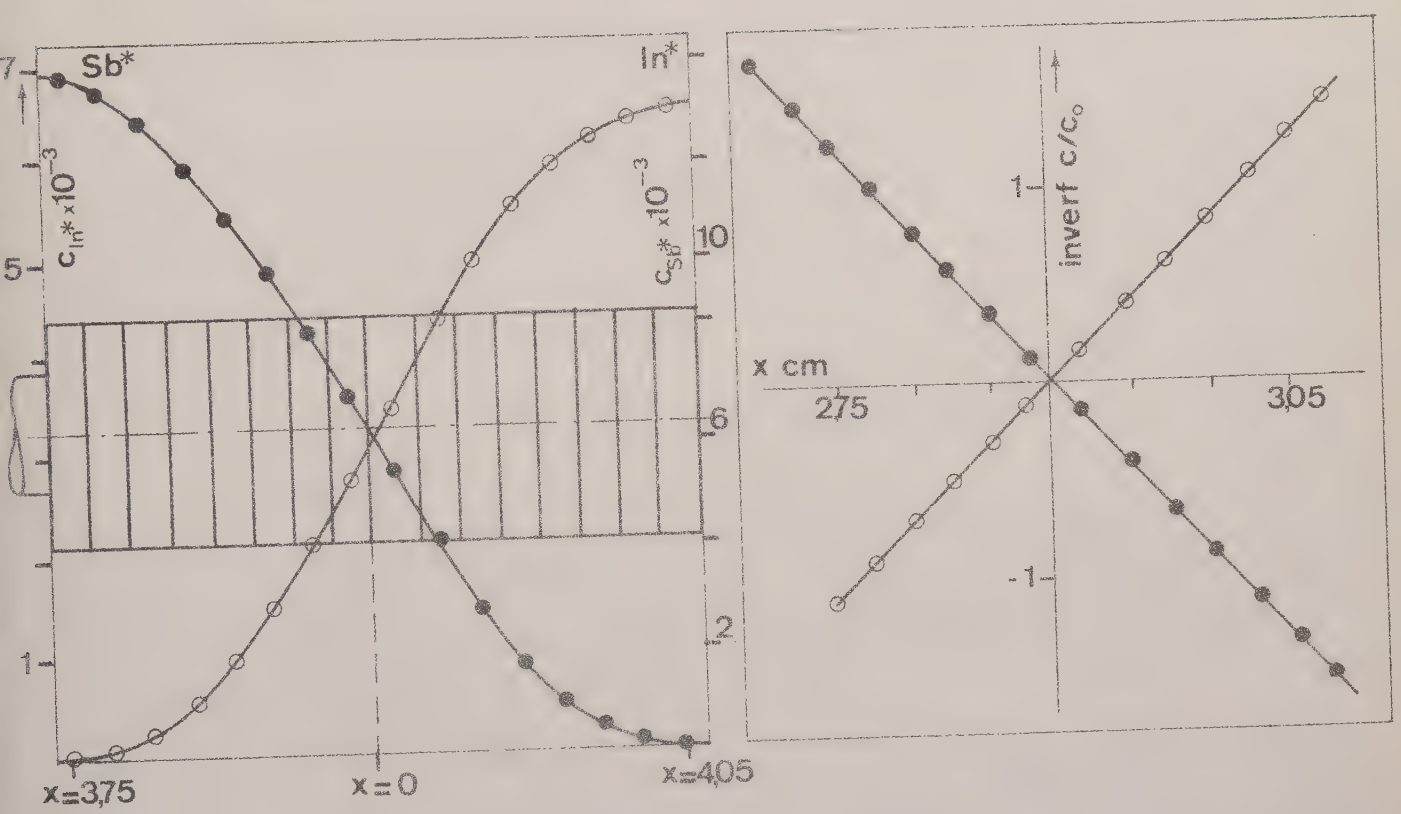
La variation de ce coefficient moyen avec la concentration est comparé sur la figure III-2, avec les courbes obtenues par Glazov[16], pour la variation de la viscosité $\nu$, et de la conductivité $\sigma$ en fonction de la concentration.

T = 545°C

| $x_{Sb}$ | $D^{Sb\,In}_{Sb^*}.10^{-5}$ ($cm^2/sec.$) | $D^{Sb\,In}_{In^*}.10^{-5}$ ($cm^2/sec.$) | $D^{Sb\,In}_{Sb^*}/D^{Sb\,In}_{In^*}$ | $\bar{D}.10^{-5}$ ($cm^2/sec.$) |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 13,9 | 10,57 | 1,31 | 10,9 |
| 0,2 | 8,4 | 5,9 | 1,42 | 6,4 |
| 0,3 | 6,9 | 7,3 | 0,945 | 7,18 |
| 0,4 | 4,9 | 6,1 | 0,80 | 5,62 |
| 0,5 | 7,26 | 6,7 | 1,08 | 6,98 |
| 0,6 | 6,75 | 13,4 | 0,5 | 9,86 |
| 0,7 | 7,8 | 8,4 | 0,928 | 7,98 |

TABLEAU III-1






$x_{Sb}$=0,2

T= 545°C  t =5h

Figure III-1

Profil de concentration type obtenu après diffusion.

Résolution de l'équation de Fick par la fonction erreur.

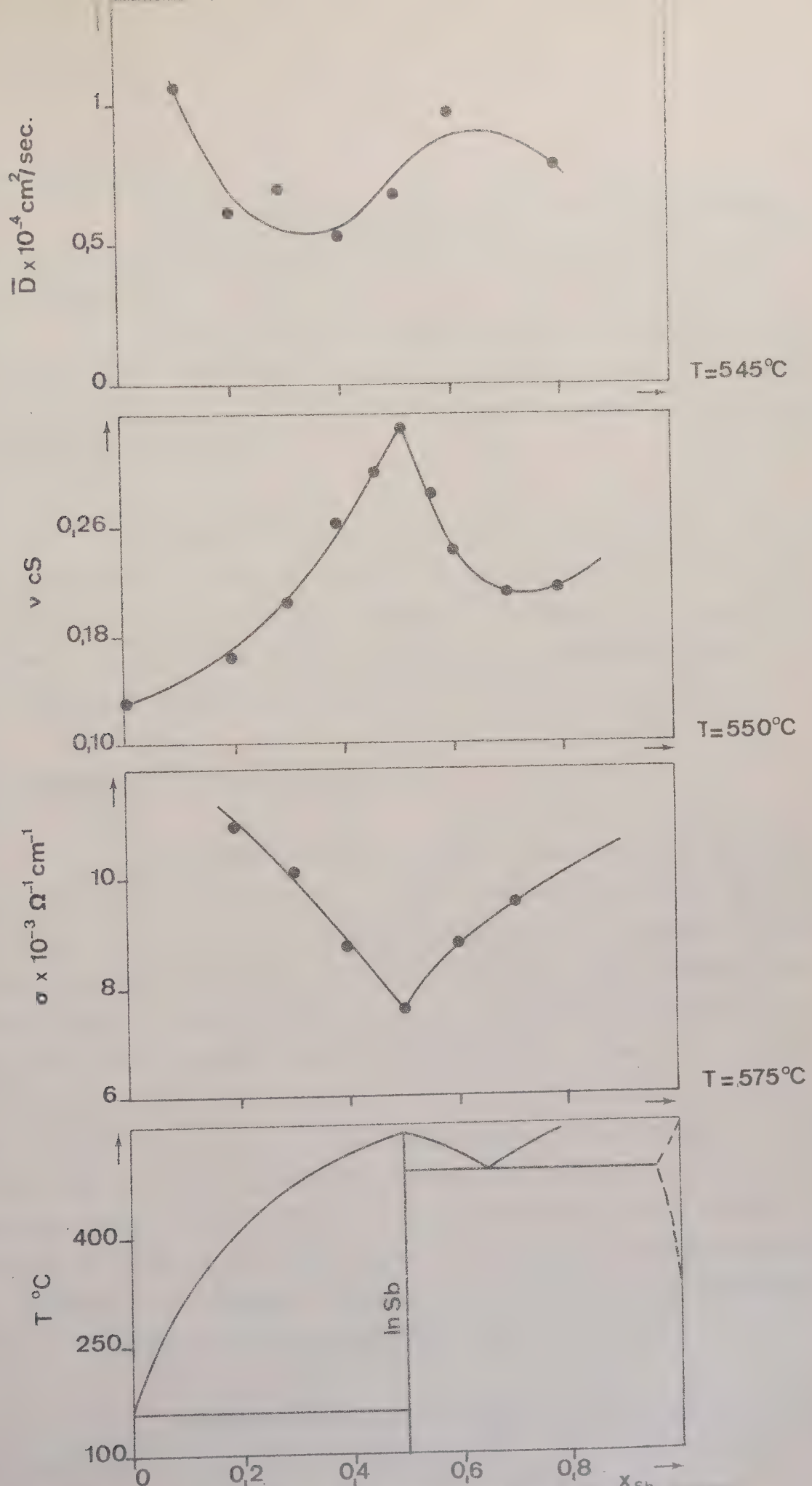



Figure III-2 : Isothermes du coefficient de diffusion moyen, de la viscosité, de la conductivité électrique.

Nous constatons que :

1/ à la même température, le maximum de viscosité coïncide avec la composition du composé défini, tandis que le minimum de $\bar{D}$ est décalé vers $x_{Sb} = 0,4$.

2/ La viscosité a un minimum à la composition de l'eutectique ($x_{Sb} = 0,7$), tandis que $\bar{D}$ présente un maximum relatif à la composition $x_{Sb} = 0,6$. Notre résultat par contre, est en bon accord avec les mesures de résistivité de Tomlinson[27]

Wilson[28] interprète le fait que la résistivité est maximum pour la composition du composé défini, par une localisation des électrons de conduction dans les "clusters". Glazov[16] a constaté que le maximum de la viscosité se déplace lentement en direction du composant le moins visqueux, lorsque la température s'élève.

III-2 - INTERPRETATION des RESULTATS -

La représentation graphique du rapport $D^{Sb\,In}_{Sb^*}/D^{Sb\,In}_{In^*}$ en fonction de la fraction atomique $x_{Sb}$, est présentée sur la figure III-3. Pour $x_{Sb} = 0,1$ et $0,2$ le coefficient d'autodiffusion de Sb est supérieur à celui de l'indium. Pour des concentrations supérieures à $x_{Sb} = 0,3$, le coefficient d'autodiffusion de l'indium devient supérieur à celui de l'antimoine. Il apparaît deux points anormaux sur cette représentation. Pour $x_{Sb} = 0,5$ et $0,7$, concentration du composé défini d'une part et de l'eutectique d'autre part, $D^{Sb\,In}_{Sb^*} \simeq D^{Sb\,In}_{In^*}$. Ce résultat est plausible pour le liquide dont la composition est celle du composé défini. Il est en effet probable que les liaisons In-Sb sont majoritaires. De plus les masses atomiques et les volumes atomiques de Sb et de In sont très voisins. En l'absence de la connaissance de la structure d'un eutectique liquide, il n'est pas possible d'interpréter l'anomalie observée pour l'eutectique InSb, Sb.

L'équation de la droite $D^{Sb\,In}_{Sb^*}/D^{Sb\,In}_{In^*}$ en fonction de $x_{Sb}$ sans tenir compte des points correspondant à $x_{Sb} = 0,5$ et $0,7$ est :

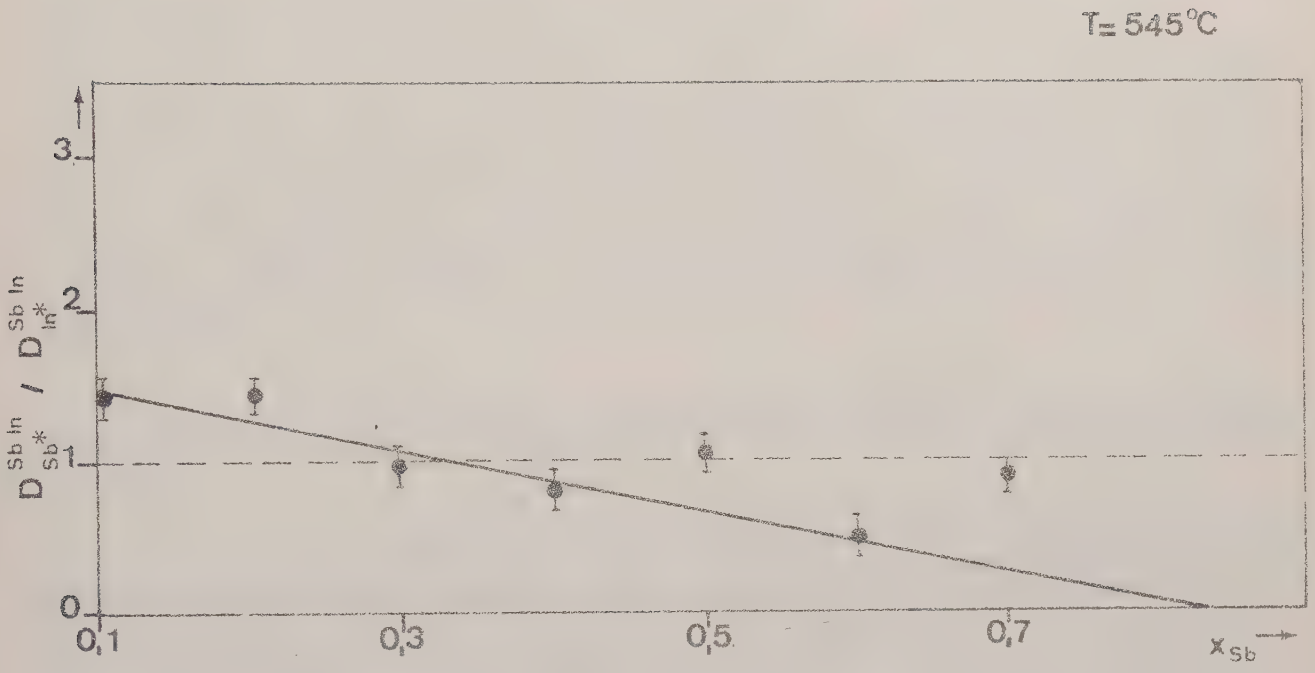



Figure III-3 : Rapport des coefficients d'autodiffusion en fonction de la concentration.

$$\frac{D^{Sb\,In}_{Sb^*}}{D^{Sb\,In}_{In^*}} = -1,8491\, x_{Sb} + 1,5897 \qquad \text{III-2}$$

avec un écart quadratique moyen de - 0,9454.

A la limite, pour $x_{Sb} \to 0$, l'ordonnée à l'origine b, correspond au rapport des coefficients d'hétérodiffusion de l'antimoine dans l'indium et du coefficient d'autodiffusion de l'indium pur. Ce paramètre b peut être interprété à partir des différents modèles d'interaction électronique solvant-soluté à dilution infinie.

## III - 3 - CALCUL THEORIQUE du RAPPORT $D^{Sb\,In}_{Sb^*}/D^{Sb\,In}_{In^*}$ à DILUTION INFINIE -

Nous considérons l'introduction d'un atome d'impureté (Sb) dans le solvant (In), comme le remplacement d'un ion de solvant par un ion de charge effective $Z = Z_{impureté} - Z_{solvant}$. Cette charge est écrantée et induit un potentiel électrostatique V(r) qui peut être calculé à partir de l'approximation de Thomas-Fermi :

$$V(r) = \rho \left(\frac{Ze}{r}\right) e^{-r/\rho} \qquad \text{III-3}$$

Dans cette relation, $\rho$ est une fonction qui varie lentement avec Z, et $\rho$ est le rayon de l'écran électrostatique. Dans notre cas, pour $x_{Sb} \to 0$, le solvant est In, et $1/\rho = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_o}}$, avec $a_o = \frac{\hbar^2}{m e^2}$

Pour $k_F = 1,45\ \text{Å}^{-1}$, valeur calculée par un modèle d'électron libre à l'aide des données de densité de l'indium[32] à cette température (6,65 g./cm$^3$), la valeur de $1/\rho$ est $1,884\ \text{Å}^{-1}$.

Le paramètre $\beta$ a été calculé en suivant la méthode proposée par Alfred et March[29].

Nous considérons une sphère de rayon $r_c$ autour d'une charge ponctuelle négative, telle que $-V(r_c) = E_F$, $E_F$ étant l'énergie de Fermi. Les potentiels à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère sont respective-

ment :

$$V(r) = \frac{eZ}{r} - \frac{2^{5/2}}{9\pi}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} e E_F^{3/2} r^2 \qquad r \leq r_c$$

$$V(r) = \frac{Ze}{r}\,\rho\, e^{-r/\rho} \qquad r > r_c$$

III-4

Il faut que le potentiel et sa dérivée première soient continus pour $r = r_c$. Nous obtenons un système de deux équations à deux inconnues, à partir duquel nous pouvons calculer $r_c$ et $\rho$.

Pour Sb dans In (Annexe 2)

$$\rho = 0{,}768.$$

Cette valeur proche de 1 paraît correcte puisque $Z > 0$ dans ce cas[30].

Nous allons comparer les résultats obtenus avec le modèle des fluctuations, celui des fluctuations critiques, la théorie des "trous" et celui du potentiel"sel-consistent de Hartree".

III-3-1 - Modèle des fluctuations :

Leak et Swalin[31] considèrent que l'énergie de la paire ion soluté, ion solvant, dérive de celle de la paire ion solvant - ion solvant par une perturbation électrostatique. Les fluctuations de densité produisent des vides temporaires, supposés sphériques, qui permettent à l'atome de se déplacer à une distance j de sa position d'équilibre.

L'énergie nécessaire pour provoquer ce déplacement, peut être exprimée par l'intermédiaire d'un potentiel interatomique de Morse.

$$E_S(j) = \epsilon_D \left[1 + e^{-2\alpha j} - 2\, e^{-\alpha j}\right] \qquad \text{III-5}$$

où $\epsilon_D$ représente l'énergie de dissociation d'une liaison, et $\alpha$ est relié à la courbure de $E_S$ en fonction de j.

$\epsilon_D$ peut être calculé à partir de la chaleur de vaporisation $\Delta H_v$ :

$$\epsilon_D = \frac{2\,\Delta Hv}{z\, N_o}$$

$N_o$ étant le nombre d'Avogadro, et z le nombre de premiers voisins.

Cette fluctuation locale de densité, est modifiée par la présence d'un ion du soluté, puisque sa valence est différente de celle du solvant. Ce potentiel écranté introduit en effet une variation d'énergie :

$$E_c = \pm \beta \frac{Z_1 Z}{(d_o+j)} e^{-(d_o+j)/\rho} \qquad \text{III-6}$$

$Z_1$ est la charge du solvant.

Quand la fluctuation j a lieu au voisinage du soluté, la distance interatomique croît de $d_o$ à $d_o+j$, et l'énergie associée à la fluctuation, est :

$$E_i(j) = E_S(j) - E_c(j) \qquad \text{III-7}$$

Il faut tenir compte[30] du fait que la fréquence de saut, assimilée à la fréquence de vibration des atomes de solvant, diffère de celle des atomes du soluté. En effet :

1/ les masses sont différentes

2/ l'interaction coulombienne modifie la force de rappel.

La fréquence de vibration pour un atome de solvant de masse $m_S$, qui vibre dans son puits de potentiel, est :

$$\nu_S = \left[\frac{1}{4\pi^2 m_S} \left(\frac{\partial^2 E_S(r)}{\partial r^2}\right)_{r=d_o}\right]^{1/2} \qquad \text{III-8}$$

Quand le site est occupé par un atome de soluté de masse $m_i$, celui-ci vibrera dans un potentiel $E_i$. Donc :

$$\nu_i = \left[\frac{1}{4\pi^2 m_i} \left(\frac{\partial^2 E_S}{\partial r^2} - \frac{\partial^2 E_c}{\partial r^2}\right)_{d_o'}\right]^{1/2} \qquad \text{III-9}$$

où $d_o$ est la nouvelle position d'équilibre, définie par $\left(\frac{\partial E_i}{\partial r}\right)_{d_o'} = 0$.

Si en première approximation $d_o$ est pris égal à $d_o$, nous aurons :

$$b = \frac{D_i}{D_S} = \frac{\nu_i}{\nu_S} = \left(\frac{m_S}{m_i}\right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{\partial^2 E_c}{\partial j^2} \Big/ \frac{\partial^2 E_S}{\partial j^2}\right)_{j=0}\right]^{1/2}$$

$$= \left(\frac{m_S}{m_i}\right)^{1/2} \left[1 - \frac{E_c}{2\alpha^2 \epsilon_D d_o^2} \left[\frac{d_o^2}{\rho^2} + \frac{2d_o}{\rho} + 2\right]\right]^{1/2} \qquad \text{III-10}$$

Pour In comme solvant, la constante de force selon les tables de Waser et Pauling est de $1,38.10^4$ dynes $cm^{-1}$ [33], et $d_o = 3,24.10^{-8}$ cm [32]. Ces valeurs permettent de déterminer b. Le résultat obtenu est rapporté dans le tableau III-2.

III-3-2 - Modèle de fluctuations critiques :

Il a été développé par Leak et Swalin, sur la base d'une étude de Cohen et Turnbull sur des sphères dures (tous les atomes de la solution métallique étant considérés identiques [9]). Dans ce modèle le vide créé par la fluctuation de densité est tel que la diffusion se produit lorsque ce vide atteint un volume minimum appelé "volume critique". La probabilité d'obtenir la fluctuation critique d'amplitude $j^*$, est donnée par un terme de Boltzmann, où $E_S(j^*)$ est la variation d'énergie associée :

$$D \simeq \frac{1}{6} (j^*)^2 \nu \exp\left(-\frac{E_S(j^*)}{RT}\right) \qquad \text{III-11}$$

L'énergie d'activation d'autodiffusion est de ce fait identifiée avec $E_S(j^*)$. Cette énergie d'activation est calculée au moyen de la fonction potentielle de Morse. Il faut considérer que quatre des atomes voisins fluctuent avec une amplitude $j^*$ pour permettre le saut. Pour l'hétérodiffusion, l'excès d'énergie d'activation $(E_i - E_S)$ pour la diffusion du soluté, est donné par :

$$E_i(j^*) - E_S(j^*) = - E_c(j^*)$$

en conséquence :

$$b = \frac{D_i}{D_s} = \frac{\nu_i}{\nu_S} e^{E_c(j^*)/RT} \qquad \text{III-12}$$

La valeur de $j^*$ peut être calculée à partir de la relation :

$$E_S = \frac{2.4\,\Delta H_v}{z\,N_o} \left[1 + e^{-2\alpha j^*} - 2\,e^{-\alpha j^*}\right]$$

égale à l'énergie d'activation de l'autodiffusion. Cette dernière valeur pour l'indium liquide [34] est 2,55 Kcal/mol., avec $\Delta H_v$ = 58,4 Kcal/mol. [10], z nombre de coordination pris égal à 8,5 [28], et $\alpha = 0,88$ Å$^{-1}$ [10], la valeur calculée de $j^*$ est 0,24 Å.

En admettant que $j^*$ reste le même en présence du soluté, il vient :

$$E_c(j^*) = \beta \frac{N_o Z Z_1 e^2}{4,185.10^7 (d_o + j^*)} e^{-\frac{(d_o + \frac{j^*}{2})}{\rho}} = \beta\ 1138\ \text{cal/at.g.} \qquad \text{III-13}$$

La valeur de b obtenue pour ce modèle est également rapportée dans le Tableau III-2.

III-3-3 - Théorie des "trous" :

Dans ce modèle, ainsi que nous l'avions précédemment dit, le trou a le volume d'un ion, de diamètre $d_o$. La diffusion résulte alors des échanges ions-trous. La présence d'un ion d'impureté, de valence différente de celle du solvant, modifiera l'énergie de création de trous dans le voisinage de l'atome de soluté. L'énergie d'activation pour la diffusion du soluté peut être estimée à partir de l'énergie d'interaction coulombienne.

$$\Delta H_c = \frac{\rho N_o Z Z_1}{4,185.10^7 . d_o} e^{-d_o/\rho}$$

d'où :

$$b = \frac{D_i}{D_S} = e^{\Delta H_c / RT} \qquad \text{III-14}$$

III-3-4 - Potentiel "sel-consistent de Hartree" :

Il est indiqué, dans les travaux de Friedel[35], que la perturbation causée par une impureté simple dans un gaz d'électrons libres, est écrantée par un potentiel oscillant, et non comme on pouvait le prévoir à partir du modèle de Thomas - Fermi, par une fonction décroissante et monotone. Blandin et Deplanté[36] ont montré pour des alliages solides à dilution infinie, que le signe de V(r) sur les sites voisins, dépend de la valence de la matrice.

Le potentiel de Hartree qui décrit la charge et son écrantage est donné par :

$$V(r) = \frac{Z}{2\pi^2} \frac{\exp(iKr)\, d^3K}{K^2 + (2k_F/\pi)\, g(K)}$$

où $$g(K) = 1 + \frac{k_F}{K}\left(1 - \frac{K^2}{4k_F^2}\ln\left|\frac{K+2k_F}{K-2k_F}\right|\right)$$

où K est le vecteur d'onde, dans l'espace des K, et $k_F$ est le vecteur d'onde sur la surface de Fermi.

Dans le cas particulier des solutions diluées, nous utilisons la forme asymptotique à grande distance, du potentiel. Il s'exprime, en négligeant le facteur de phase :

$$V(r) \simeq \rho \frac{\pi e^2 Z Z_1 \frac{\hbar^2}{me^2}}{k_F\left(1+2\pi\frac{\hbar^2}{me^2}2k_F\right)^2} \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \qquad \text{III-15}$$

avec $k_F(In) = 1{,}45.10^{-8} cm^{-1}$, et r distance entre premiers voisins. Dans ce cas :

$$V(r) = 0{,}1426.10^{12} \text{ erg}$$

Nous pouvons donc encore exprimer le rapport $D_i/D_S$ :

$$b = \frac{D_i}{D_S} = e^{V(r)/RT}$$

Les résultats obtenus pour chaque modèle en fonction du paramètre $\rho$ sont rapportés dans le tableau III-2 qui compare l'influence de $\rho$ dans les différents cas.

Gupta a également comparé ces modèles pour la diffusion des impuretés dans Ag et Sn, il y a bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle de fluctuations critiques. Il en va de même pour nos résultats comme on peut le constater dans le tableau III-2

| Soluté | Valence relative à In | b - Exp. | b - Théorie fluct. | | b - Théorie fluct. crit. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\rho = 1$ | $\rho = f(Z)$ | $\rho = 1$ | $\rho = f(Z)$ |
| In | 2 | 1,589 | 0,813 | 0,851 | 1,6404 | 1,459 |

| b - Théorie des "trous" | | b - Potentiel oscillant | |
|---|---|---|---|
| $\rho = 1$ | $\rho = f(Z)$ | $\rho = 1$ | $\rho = f(Z)$ |
| 2,127 | 1,784 | 3,525 | 2,643 |

T = 545°C

$\rho = f(Z) = 0{,}768$

TABLEAU III-2

## III-4 - ESTIMATION des COEFFICIENTS d'INTERDIFFUSION CHIMIQUE -

L'équation de Darken, relie les coefficients d'autodiffusion au coefficient d'interdiffusion chimique par l'intermédiaire d'un terme thermodynamique :

$$\tilde{D} = [x_B D^{AB}_{A^*} + x_A D^{AB}_{B^*}] \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A}\right]$$

$$= [x_{Sb} D^{Sb\,In}_{In^*} + x_{In} D^{Sb\,In}_{Sb^*}]\, \alpha \qquad \text{III-16}$$

Dans cette relation $\gamma_A$ est le coefficient d'activité, et $x_A$ la fraction atomique.

Nous avons mesuré dans nos expériences les coefficients d'autodiffusion $D^{AB}_{A^*}$ et $D^{AB}_{B^*}$. Le tableau III-3 et la figure III-4 présentent les valeurs obtenues pour des coefficients d'autodiffusion en fonction de la composition, le coefficient d'interdiffusion chimique ainsi que le rapport $\tilde{D}/\alpha$.

A partir de ces courbes, nous constatons que la loi de variation en fonction de la composition, ne change guère. Le poids du facteur thermodynamique n'est pas décisif quant à l'allure de la courbe représentative de $\tilde{D}$. Au contraire, cette forme dépend fondamentalement ici de la variation des coefficients d'autodiffusion avec la composition. Nous constatons également que ces derniers ne varient pas linéairement avec la concentration, mais suivent approximativement une loi parabolique.

T = 545°C

| $x_{Sb}$ | $\alpha = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Sb}}{\partial \ln x_{Sb}}$ | $\tilde{D}_{Sb\text{-}In}.10^{-4}$ (cm$^2$/sec.) | $[\tilde{D}/\alpha].10^{-4}$ (cm$^2$/sec.) |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 1,37 | 1,85 | 1,35 |
| 0,2 | 1,65 | 1,29 | 0,78 |
| 0,3 | 2 | 1,404 | 0,70 |
| 0,4 | 2,17 | 1,16 | 0,53 |
| 0,5 | 2,31 | 1,61 | 0,69 |
| 0,6 | 1,96 | 2,11 | 1,07 |
| 0,7 | 1,34 | 1,096 | 0,82 |

TABLEAU III-3

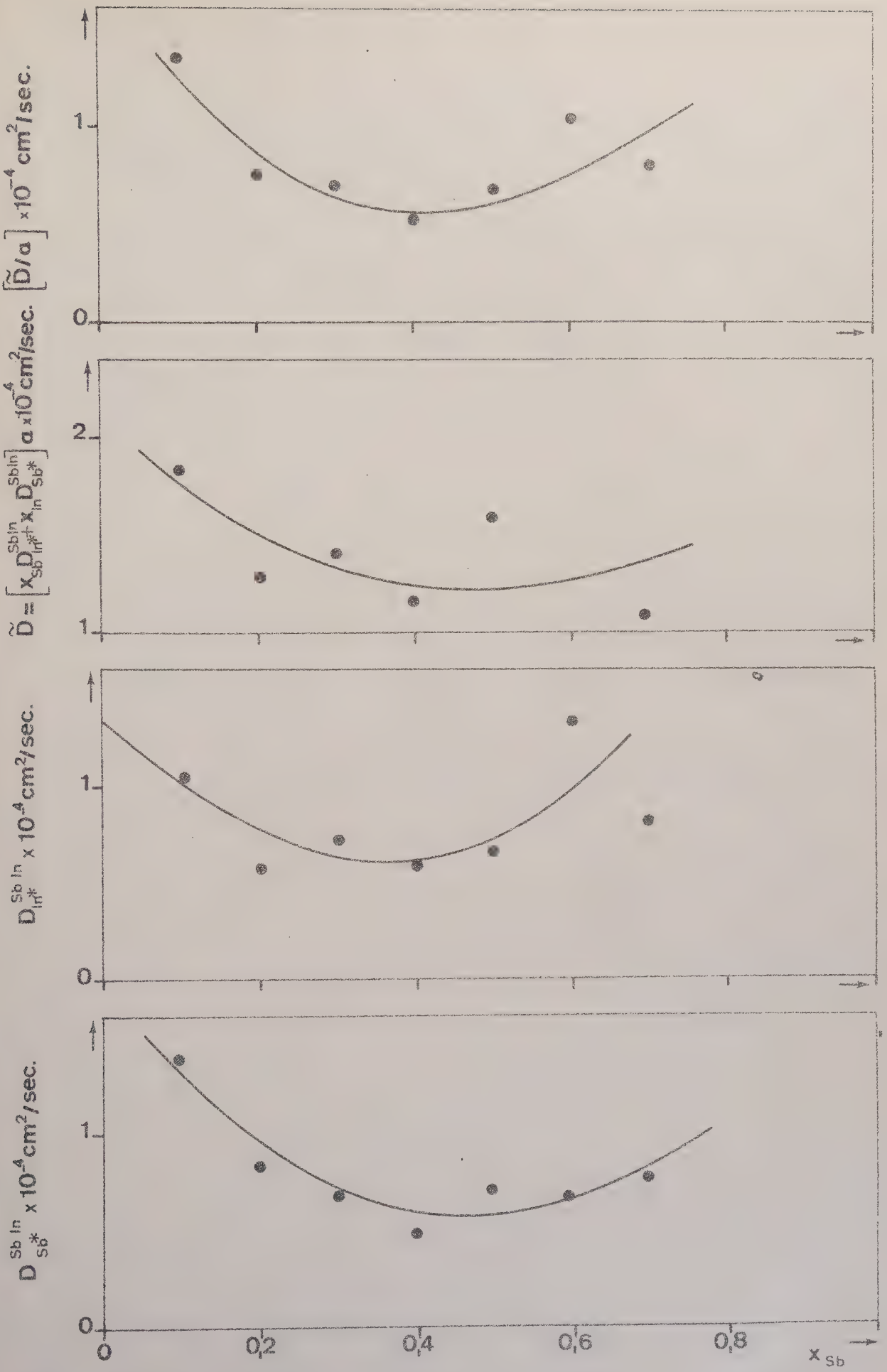



Figure III-4 : Influence du facteur thermodynamique sur le coefficient d'interdiffusion.
Variation des coefficients d'autodiffusion avec la concentration.

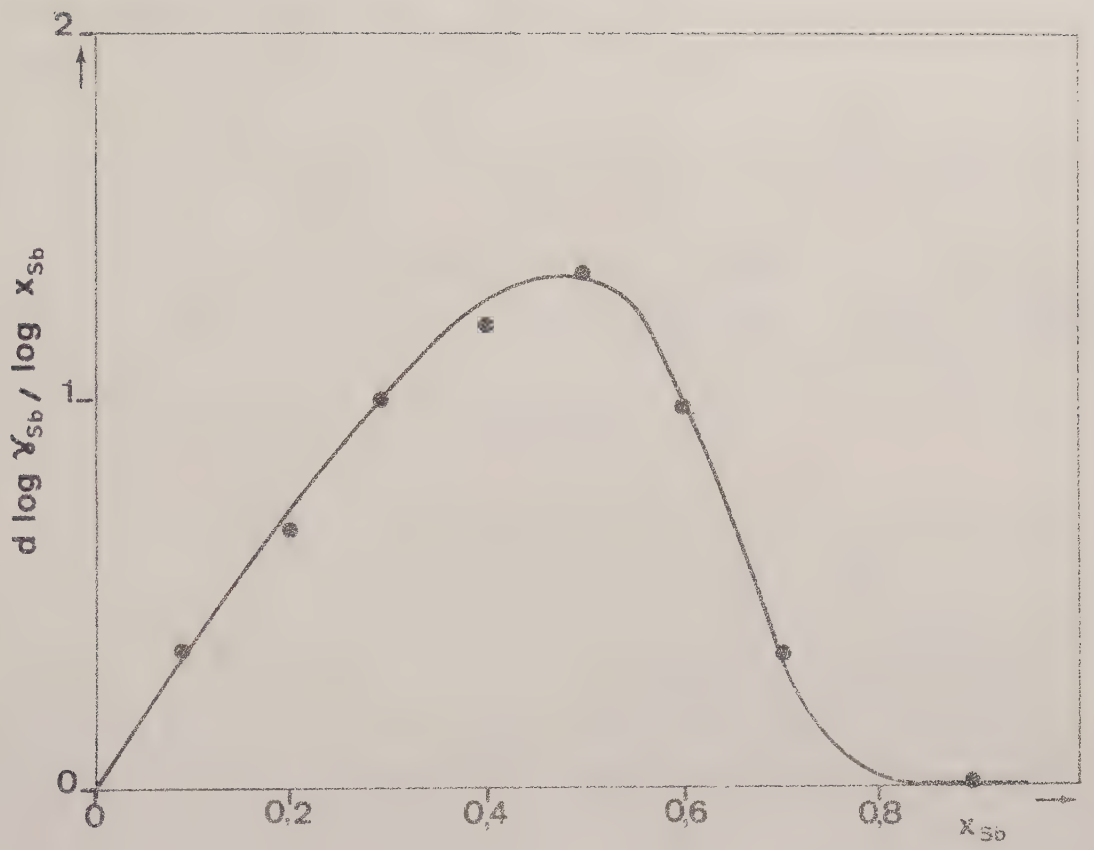



Figure III-5 : Variation du coefficient d'activité avec la composition.

De même la variation de $\tilde{D}$ avec la concentration peut être mise sous la forme d'une relation parabolique. Après ajustement pour la méthode des moindres carrés, l'expression obtenue est la suivante :

$$\tilde{D}.10^{-4} = 1,247\ x_{Sb}^2 - 1,146\ x_{Sb} + 1,712 \quad \text{III-17}$$

Enfin, en extrapolant nos résultats pour $x_{Sb} = 0$, nous proposons les valeurs suivantes pour les coefficients d'auto et d'hétérodiffusion :

$$D^{In}_{In^*} = 13,6.10^{-5}\ cm^2/sec.$$

$$D^{In}_{Sb^*} = 17,4.10^{-5}\ cm^2/sec.$$

# CONCLUSION

L'utilisation d'une cellule à cisaillement pour nos mesures apporte un certain crédit aux résultats obtenus du fait que cette technique permet d'éviter les ségrégations dues à la trempe, cause principale de l'erreur dans une méthode classique.

L'influence de la composition et de la température sur la mobilité, dans les alliages (Sb,In) a été étudiée.

L'étude de l'influence de la température, montre que pour de tels alliages, il n'est pas possible de décrire les coefficients d'autodiffusion par une simple loi d'Arrhénius. Ce résultat peut être interprété par une structure anormale à l'état liquide (composés définis liquides). Le succès obtenu dans le calcul des coefficients d'autodiffusion par la méthode de Rice et Gray basée sur un modèle d'interaction coulombienne, permet de penser que la cohésion du liquide (Sb,In) au voisinage de la température de fusion, est essentiellement assurée par une liaison ionique.

L'étude de l'influence de la composition a conduit à des résultats singuliers pour les alliages liquides à la composition du composé défini et à l'eutectique. En effet pour ces concentrations, les mobilités des constituants de l'alliage sont identiques. Si ce résultat est plausible pour l'alliage liquide composé défini dans lequel on peut imaginer autant d'atomes d'indium que d'antimoine engagés dans une structure particulière, on ne peut cependant donner d'interprétation de l'anomalie obtenue dans l'eutectique liquide.

De plus, les coefficients d'autodiffusion à dilution infinie déduits de nos expériences, ont été calculés sur la base des différents modèles d'hétérodiffusion. C'est celui des fluctuations critiques qui conduit à un coefficient d'autodiffusion en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Les mesures de diffusion dans les alliages liquides donnent une information partielle sur la structure, comme cela a été souligné tout au long de ce travail, toutefois ce type d'étude devrait être complété par des mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons, qui conduisent directement à la connaissance de cette structure.

## ANNEXE I

### SOLUTION de l'EQUATION de LANGEVIN -

Dans un système de particules soumises à un mouvement brownien, sur lequel des forces extérieures n'agissent pas, peut être décrit par l'équation de Langevin :

$$m \frac{dv}{dt} = \xi v + F'(\tau) \qquad \text{I-1}$$

où ($\xi$ v) varie lentement. $\xi$ est le coefficient de friction qui correspond à une particule de rayon $r$ qui se déplace avec une vitesse $v$ dans un liquide de viscosité $\eta$. $F'(\tau)$ est une force de fluctuante, et qui satisfait $\langle F'(\tau)\rangle = 0$. En plus, $\langle x\rangle = 0$ en équilibre thermique, puisqu'il n'y a pas de direction préférentielle dans l'espace ; il vient :

$$\langle x, F'(\tau)\rangle = \langle x\rangle \langle F'(\tau)\rangle = 0 \qquad \text{I-II}$$

Si dans l'équation (I-12) on multiplie les deux membres par $x$ :

$$m x \frac{d\dot{x}}{d\tau} = m \left[\frac{d}{d\tau}(x\dot{x}) - \dot{x}^2\right] = -\xi x\dot{x} + x F'(\tau)$$

et en prenant la valeur moyenne temporelle, d'après (I-II), il en résulte :

$$m \left\langle \frac{d}{d\tau}(x\dot{x}) \right\rangle = m \langle \dot{x}^2 \rangle - \xi \langle x\dot{x} \rangle$$

puisque on a : $1/2\ m \langle \dot{x}^2 \rangle = 1/2\ kT$ (théorème d'équi-partition). On arrive à l'expression :

$$m \left\langle \frac{d}{d\tau}(x\dot{x}) \right\rangle = kT - \xi \langle x\dot{x} \rangle \qquad \text{I-III}$$

équation ayant pour solution :

$$\langle x\dot{x} \rangle = C\, e^{-\gamma \tau} + \frac{kT}{\xi} = 1/2 \frac{d}{d\tau} \langle x^2 \rangle \qquad \text{I-IV}$$

où $\gamma = \frac{\xi}{m}$ ; et $\gamma^{-1}$ est le temps constant caractéristique du système.

Si pour chaque particule, a $\tau = 0$, $x = 0$, où x mesure le déplacement à partir de la position initiale, on a :

$$\tau = 0, \quad C + \frac{kT}{\xi} = 0 \quad ; \quad C = -\frac{kT}{\xi}$$

d'où (I-IV) :

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = \frac{kT}{\xi}\left[1-e^{-\gamma\tau}\right] \qquad \text{I-V}$$

En intégrant on obtient :

$$\langle x^2\rangle = \frac{2kT}{\xi}\left[\tau - \gamma^{-1}(1-e^{-\gamma\tau})\right] \qquad \text{I-VI}$$

Si $\tau >> \gamma^{-1}$ ; $e^{-\gamma\tau} \to 1$

et (I-VI) devient :

$$\langle x^2\rangle = \frac{2kT}{\xi}\,\tau \qquad \text{I-VII}$$

qui correspond au cas où la diffusion résulte d'un mouvement purement aléatoire. En utilisant (I-VII) et (I-10), on trouve finalement l'expression (I-11).

## ANNEXE II

CALCUL DU PARAMETRE $\beta$ -

Soit une sphère massive qui entoure une charge ponctuelle négative, de rayon $r = r_c$. Sur sa surface le potentiel est $- V(r_c) = E_F$. $E_F$ énergie de Fermi.

Le potentiel dans la sphère ($r < r_c$) sera, en appliquant le théorème de Gauss :

$$\int \vec{E} \cdot d_S = \int n(r')\, dV = 4\pi \int n(r')\, r^2\, dr$$

Soit en supposant une répartition uniforme des charges $n(r') = cte$

$$\vec{E} = n(r')\, \frac{4\pi r}{3} = - \nabla V^*(r)$$

donc :

$$V^*(r) = - 4\pi \left(\frac{n(r')}{3}\right) \frac{r^2}{2}$$

où $n(r')$ est le nombre des électrons par unité de volume, lequel s'exprime en fonction de l'énergie de Fermi :

$$n(r') = \frac{1}{3\pi^2} \left[ \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) E_F \right]^{3/2}$$

Ainsi le potentiel pour $r < r_c$ en tenant compte du potentiel dû à la charge centrale sera :

$$V(r) = \frac{eZ}{r} - 4\pi \left[ \frac{n(r')}{3} \frac{r^2}{2} = \frac{eZ}{r} - \frac{2^{5/2}}{9\pi} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} e\, E_F^{3/2}\, r^2 \right.$$

Pour $r \geq r_c$, le potentiel est celui de Fermi :

$$V(r) = \frac{Ze}{r}\, \beta\, e^{-r/\rho}$$

D'après la condition de continuité :

$$\left. \frac{\partial V(r)_{r<r_c}}{\partial r} \right]_{r=r_c} = \left. \frac{\partial V(r)_{r \geq r_c}}{\partial r} \right]_{r = r_c}$$

qui est une équation en $r_c^3$ :

$$\frac{4e}{9\pi} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (2 E_F)^{3/2} r_c^3 + e E_F r_c^2 + E_F r_c = e Z$$

Sa solution graphique donne comme résultat $r_c = 1,55.10^{-8}$ cm. Ce résultat mis dans la condition limite - $V(r_c) = E_F$ nous a permis d'obtenir :

$$\beta = 0,768$$

## BIBLIOGRAPHIE


(1) - W. SUTHERLAND - Phil. Mag. 9 (1905), 781.

(2) - C. MA et R. SWALIN - Acta Met., Vol. 8 (1960), 388.

(3) - WALLS and UPTHERGROVE - Acta Met., Vol. 12, N 5 (1964), 461.

(4) - S. GLASSTONE, K. LAIDLER and H. EYRING - The Theory of Rate Processes - Mc Graw Hill - New-York (1941).

(5) - H. EYRING and T. REE - Proc. Natl. Acad. Sci. (US) 47, (1961), 526.

(6) - H. EYRING, MU SHIK Jhon - Significant Liquid Structures - John Wiley (1969), 85.

(7) - N. NACHCTRIEB - Adv. in Phys. - Vol. 16 - 62/63/64, (1967).

(8) - LI J., CHANG P. - J. Chem. Phys., Vol. 23, N 3 (1955), 518.

(9) - M. COHEN and D. TURNBULL - J. Chem. Phys. 31, N 5 (1959), 1164.

(10) - R. SWALIN - Acta Met. 7, (1959) 736.

(11) - J. WASER and L. PAULING - J. Chem. Phys. 31 (1959), 1164.

(12) - C. VADOVIC and P. COLVER - Phil. Mag. 21 (1970) 971
" " 24 (1971) 189.

(13) - G. CARIERI, A. PAOLETTI, F. SALVETTI - Nuovo Cim. X, 4(1954) 399.

(14) - J. EDWARDS, E. HUCKE, J. MARTIN - Met. Rev., Vol. 13, N 120 (1968).

(15) - J. CRANK - The Mathematics of Diffusion. Oxf. Univ. Press. (1956).

(16) - V. GLAZOV, N. CHIZHEVSKAYA, N. GLAGOLOVA - Liquid Semiconductors Plenum Press, New-York (1969).

(17) - P. PAVLOV, E. DOBROKHOTOV - Soviet Physics Solid Stat., Vol. 12, N 1, (1970).

(18) - Thèse TELLIER (Grenoble 1971).

(19) - D. KURLAT, C. POTARD - (à paraître).

(20) - N. PETRESCU, S. ZAMIRCA, L. GANOVICI, I. GANOVICI - Rev. Roum. Chi. 13 (1968), 865.

(21) - S. RICE, P. GRAY - The Statistical Mechanics of Simple liquids - John Wiley (1965).

(22) - S. RICE, N. NACHTRIEB - The Statistical Mechanics of Simple liquids - John Wiley (1965), 351.

(23)-K. ICHIKAWA, M. SHIMOJI - Phil. Mag. 20 (1969), 341.

(24) - M. SHIMOJI - Adv. in Phys. Vol. 16 - 62/63/64, (1967), 705.

(25) - H. KREBS, H. WEYAND, M. HANCKE - Angew. Chem. N 15 (1958), 468.

(26) - HULTGREN, ORR, ANDERSON, KELEY - Selected Values Thermodynamic properties of metals and alloys (1963).

(27) - J. TOMLINSON - B. LICHTER - Adv. in Phys. - Vol. 16 - 62/63/64, (1967), 501.

(28) - J.R. WILSON - Metall. Rev. 10 (1965), 538.

(29) - L. ALFRED, N. MARCH - Phys. Rev. 4 - 103 (1956), 877.

(30) - Y. GUPTA - Adv. in Phys. - Vol. 16 - 62/63/64, (1967), 333.

(31) - V. LEAK, R. SWALIN - Acta Met., Vol. 13 (1965), 471.

(32) - C.J. SMITHELLS - Metals Reference Book - Buttervorth (1955) Vol. 3

(33) - J. WASER, L. PAULING - J. Chem. Phys., 18, 5 (1950), 747.

(34) - G. CARIERI, A. PAOLETTI, M. VINCENTINI - Nuovo Cim. 10 (1958), 1088.

(35) - J. FRIEDEL - Phil. Mag. 43 (1952), 153.

(36) - A. BLANDIN, J. DEPLANTE - J. Phys. Rad. 23 (1962), 609.

(37) - RICE et KIRKWOOD - J. Chem. Phys. Vol. 31, N° 4 (1959), 901.

(38) - RICE - J. Chem. Phys. 33 (1960), 1376.

(39) - REIF F. - Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (1965), 572.

(40) - COUSON - Valence 1961, 307, Oxford University Press.